

**Palladium-katalysierte Funktionalisierungen von
polyhalogenierten Pyridinen zur Synthese
stickstoffhaltiger PAKs**



Dissertation
zur Erlangung des Akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

M.Sc. Lars Ohlendorf, geboren am 07.07.1986 in Schwerin

Rostock, 24.10.2018

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.10.15 bis 29.09.18 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Organische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Prof. h.c. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Prof. h.c. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Christoffers, Universität Oldenburg

Tag der Einreichung: 24.10.2018

Tag der Verteidigung: 08.01.2019

Doktorandinnen/Doktoranden-Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock.

Name: Lars Ohlendorf

Anschrift: Platz der Freundschaft 1, 18059 Rostock

Ich habe eine Dissertation zum Thema „Palladium-katalysierte Funktionalisierungen von polyhalogenierten Pyridinen zur Synthese stickstoffhaltiger PAKs“ an der Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock angefertigt. Dabei wurde ich von Herrn Prof. Prof. h.c. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 24.10.2018

.....

Lars Ohlendorf

Kurzbeschreibung

Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich mit der Darstellung von stickstoffhaltigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) ausgehend von hoch funktionalisierten Pyridin-Derivaten.

In regio- und chemoselektiven Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen von polyhalogenierten Pyridin-Derivaten mit verschiedenen Boronsäuren und Alkinen wurden hoch funktionalisierte arylierte und alkinylierte Synthesebausteine hergestellt, aus denen unter Nutzung verschiedener Zyklisierungsstrategien, komplexe polyzyklische heteroaromatische Systeme generiert wurden. Über Palladium-katalysierte oder Brønsted-Säure vermittelte inter- und intramolekulare Reaktionen, wurden in diesem Kontext kondensierte konjugierte Systeme bestehend aus drei bis sieben Ringen zugänglich gemacht.

Das Produktspektrum umfasst dabei Derivate der Grundstrukturen Benzo[*f*]chinolin, Thieno[3,2-*f*]chinolin, 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol sowie Dibenzo[*a,j*]acridin und Dibenzo[*c,h*]acridin. Im Fall der Pyridodiindol-Derivate und der Dibenzoacridine wurden die optischen Eigenschaften mittels UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsmessungen anhand ausgewählter Beispiele ermittelt und miteinander verglichen.

Abstract

The present thesis deals with the synthesis of nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) based on highly functionalized pyridine derivatives.

Highly functionalized arylated and alkynylated pyridines have been synthesized in regio- and chemoselective palladium-catalyzed coupling reactions of polyhalogenated pyridine precursors with different boronic acids and alkynes and used for the preparation of complex polycyclic heteroaromatic systems. Palladium-catalyzed or Brønsted-acid mediated inter- and intramolecular reactions of these starting materials generated conjugated systems containing up to 7 condensed rings. The scope of this thesis includes benzo[*f*]- and thieno[3,2-*f*]quinolines, 5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindoles as well as dibenzo[*a,j*]acridine and dibenzo[*c,h*]acridine derivatives.

The optical properties of a selected series of pyridodiindoles and dibenzoacridines have been determined utilizing UV/Vis-absorption and fluorescence measurements.

Inhaltsverzeichnis

I Abbildungen, Schemata und Tabellen	7
II Abkürzungsverzeichnis	9
1 Einleitung	12
1.1 Vorkommen und Bedeutung Pyridin-basierender Heterozyklen	12
1.2 C-C- und C-N-Bindungsreaktionen	15
1.2.1 Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion	16
1.2.2 Sonogashira-Reaktion	19
1.2.3 Buchwald-Hartwig-Reaktion	20
1.2.4 Zykloisomerisierungsreaktionen	22
1.2.5 Alkynyl-Carbonyl-Metathese	23
1.3 Ziel der Arbeit	25
2 Hauptteil	26
2.1 Sonogashira-Reaktion (chemoselektiv)	26
2.1.1 2,3,5,6-Tetraalkinylpyridine - Einleitung	26
2.1.2 Ergebnisse	29
2.1.3 Zusammenfassung	32
2.2 Buchwald-Hartwig-Reaktion	33
2.2.1 5,7-Dihydropyrido[2,3- <i>b</i> :6,5- <i>b'</i>]diindole - Einleitung	33
2.2.2 Ergebnisse	35
2.2.3 UV/Vis-Absorptions- und -Emissions-Messungen	41
2.2.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	45
2.3 Alkynyl-Carbonyl-Metathese (ACM)	46
2.3.1 Benzo[<i>f</i>]chinolin-5-yl(phenyl)methanone-Einleitung	46
2.3.2 Ergebnisse	49
2.3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	63
2.4 Zykloisomerisierung	64
2.4.1 Dibenzo[<i>c,h</i>]- und Dibenzo[<i>a,j</i>]acridine -Einleitung	64
2.4.2 Ergebnisse	66
2.4.3 UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsmessungen	78
2.4.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	82
3 Zusammenfassung und Fazit der Arbeit	83
IV Literaturverzeichnis	84
V Anhang	90
V.1 Experimentalteil - Generelle Aspekte	90
V.2 Experimentalteil - Synthesevorschriften und Produktcharakteristiken	91
V.3 Experimentalteil - Röntgenkristallstrukturdaten	153

I Abbildungen, Schemata und Tabellen

Abbildung 1: Biologisch aktive Verbindungen auf der Basis von Pyridin.	12
Abbildung 2: Medikamente auf der Basis von Pyridin.	13
Abbildung 3: Pflanzenschutzmittel auf der Basis von Pyridin.	14
Abbildung 4: Bidentate Buchwald-Hartwig-Liganden.	22
Abbildung 5: In dieser Arbeit diskutierte Pyridin-basierte Verbindungen.	25
Abbildung 6: α -Carbolin-enthaltene Strukturen.	33
Abbildung 7: Röntgenkristallstruktur von 6c	40
Abbildung 8: Auswahl der Verbindungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften.	42
Abbildung 9: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von 6a , 6c , 6m und 6r	43
Abbildung 10: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von 6a und Ref.	43
Abbildung 11: Strukturvergleich 10a und 10s	46
Abbildung 12: Röntgenkristallstrukturen von 10a , 10j , 10m und 10s	61
Abbildung 13: Strukturvergleich der symmetrischen Dibenzoacridin-Derivate.	64
Abbildung 14: Röntgenkristallstruktur von 14a (Draufsicht).	72
Abbildung 15: Röntgenkristallstruktur von 14a (in der Grundstruktur-Ebene).	72
Abbildung 16: Röntgenkristallstruktur von 17a (Draufsicht).	77
Abbildung 17: Röntgenkristallstruktur von 17a (in der Grundstrukturebene).	77
Abbildung 18: Auswahl der Verbindungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften.	78
Abbildung 19: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von 14a , 14c , 14d , 14g	79
Abbildung 20: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von 14a , 14c und 14h	80
Abbildung 21: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von 14a und 14i	80
Schema 1: Synthesemethoden zur Darstellung von Boronsäuren.	17
Schema 2: Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.	17
Schema 3: Mechanismus der Sonogashira-Reaktion.	19
Schema 4: Glaserkupplung am Beispiel der Synthese von 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien.	20
Schema 5: Mechanismus der Buchwald-Hartwig-Reaktion.	21
Schema 6: Mechanismus der Zyklisomerisierung.	22
Schema 7: [2+2]-Mechanismus der ACM-Reaktion nach Yamamoto <i>et al.</i> im Detail.	23
Schema 8: Vergleich [2+2]- und [4+2]-Mechanismus der ACM-Reaktion.	24
Schema 9: Übersicht der Sonogashira-Reaktionen an polyhalogenierten Pyridinen AK Langer.	27
Schema 10: Synthese von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (1) nach Chen und Flowers.	28
Schema 11: Strategie zur Synthese unsymmetrischer 2,3,5,6-Tetraalkinylpyridin-Derivate.	29
Schema 12: Synthese von 3-Brom-2,6-dichlor-5-(phenylethynyl)pyridin (2).	29
Schema 13: Synthese von 2,6-Dichlor-3-(phenylethynyl)-5-(<i>p</i> -tolylethynyl)pyridin (3).	30
Schema 14: Synthese von unsymmetrischen Trialkinylpyridin-Derivaten.	31
Schema 15: Synthese von unsymmetrischen 2,3,5,6-Tetraalkinylpyridin-Derivaten.	32
Schema 16: Strategie zur Synthese von 5,7-Dihydropyrido[2,3- <i>b</i> :6,5- <i>b'</i>]diindol-Derivaten (6).	34
Schema 17: Synthese von 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (5).	35

Schema 18: Synthese von 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (5).....	36
Schema 19: Synthese von 5,7-Diphenyl-5,7-dihydropyrido[2,3- <i>b</i> :6,5- <i>b'</i>]diindol (6a).....	37
Schema 20: Strategie zur Synthese von Benzo[<i>f</i>]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivaten.....	48
Schema 21: Synthese von 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (8a).....	49
Schema 22: Synthese von 2-(2-Phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (9a).....	52
Schema 23: Literaturdarstellung von (2-Benzoylphenyl)boronsäure ¹	54
Schema 24: Synthese von Benzo[<i>f</i>]chinolin-5-yl(phenyl)methanon (10a).....	56
Schema 25: Strategie zur Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[<i>c,h</i>]acridin-Derivaten.....	65
Schema 26: Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[<i>c,h</i>]acridin (14a).....	69
Schema 27: Strategie zur Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[<i>a,j</i>]acridin-Derivaten.....	73
Schema 28: Synthese von 3,5-Diphenyl-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (16a).....	74
Tabelle 1: Optimierungsdaten der Synthese von 5	35
Tabelle 2: Optimierungsdaten der Synthese von 6a	37
Tabelle 3: Synthese von 5,7-disubst. 5,7-Dihydropyrido[2,3- <i>b</i> :6,5- <i>b'</i>]diindol-Derivaten 6a-w	39
Tabelle 4: Spektroskopische Daten von 6a , 6c , 6m und 6r im Vergleich zu Ref.	42
Tabelle 5: Synthese von 2-Alkynyl-3-brompyridin-Derivaten 8a-m	50
Tabelle 6: Synthese von 2-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd-Derivaten 9a-s	53
Tabelle 7: Optimierungsdaten der Synthese von 10a	57
Tabelle 8: Synthese von Benzo[<i>f</i>]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivaten 10a-s	58
Tabelle 9: Synthese von 2,6-Diaryl-3,5-dichlorpyridin-Derivaten 12a-d	66
Tabelle 10: Synthese von 3,5-Dialkynyl-2,6-arylpyridin-Derivaten 13a-j	67
Tabelle 11: Optimierungsdaten der Synthese von 14a	69
Tabelle 12: Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[<i>c,h</i>]acridin-Derivaten 14a-j	70
Tabelle 13: Spektroskopische Daten von 14a , 14c , 14d , 14g , 14h , 14i im Vergleich.....	79
Tabelle 14: Synthese von 2,6-Dialkynyl-3,5-dichlorpyridin-Derivaten 15a-b	73
Tabelle 15: Optimierungsdaten der Synthese 16a	74
Tabelle 16: Synthese von 2,6-Dialkynyl-3,5-diarylpyridin-Derivaten 16a-c	76
Tabelle 17: Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[<i>a,j</i>]acridin-Derivaten 17a-c	76

II Abkürzungsverzeichnis

2,6-CbPy	2,6-Bis(9- <i>H</i> -pyrido[2,3- <i>b</i>]indol-9-yl)pyridin
2,4,6-CbPy	9,9',9''-(Pyridin-2,4,6-triyl)tris-(9- <i>H</i> -pyrido[2,3- <i>b</i>]indol)
Abb.	Abbildung
Abs	Absorption
ACM	Alkynyl-Carbonyl-Metathese
Äq.	Äquivalente
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
BF ₃ ·OEt ₃	Bortrifluoriddiethyletherat
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
CataCXium A	Di(1-adamantyl)- <i>n</i> -butylphosphin
COX-2	Cyclooxygenase-2
cyHex	Cyclohexyl-Rest
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
Dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DPEPhos	Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether
E	Extinktion
EI	Elektronenstoßionisierung
ESI	Elektronensprayionisierung
ETM	Elektronentransportmaterialien
Fluo	Fluoreszenz
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatographie
HNiPr ₂	Diisopropylamin
HP('Bu) ₃ BF ₄	Tri- <i>tert</i> -butylphosphoniumtetrafluoroborat
HR-MS	Hoch-auflösendes Massenspektrometer (high-resolution MS)
i. d. R.	in der Regel
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
Max	Maximum
Me	Methylgruppe/-rest
MS	Massenspektrometer
MSA	Methanesulfonic acid (Methansulfonsäure)
NADP/NADPH	Nicotinamidadenindinukleotidphosphat
NaO' <i>t</i> Bu	Natrium- <i>tert</i> -butanolat
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl-Rest
NEt ₃	Triethylamin

<i>n</i> Hex	<i>n</i> -Hexyl-Rest
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
NP	Nebenprodukt
<i>n</i> Pent	<i>n</i> -Pentyl-Rest
NSAR	Nicht-steroidales Antirheumatikum
OAc	Acetat
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische lichtemittierende Diode
Ox.	Oxidativ
PAK	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
Ph	Phenyl-Rest
<i>p</i> TSA	<i>para</i> -Toluensulfonsäure (<i>para</i> -toluenesulfonic acid)
Red.	Reduktiv
Ref.	Referenz
regiosel.	regioselktiv
<i>R_f</i> -Wert	retarding-front oder relate to front Wert
Rkt.	Reaktion
RT	Raumtemperatur
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
Smp.	Schmelzpunkt
ssDSCs	solid-state dye-sensitized solar cells
Tab.	Tabelle
<i>t</i> BuXPhos	2-Di- <i>tert</i> -butylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
TFA	Trifluormethansulfonsäure (Trifluoromethanesulfonic acid)
THF	Tetrahydrofuran
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer (time-of-flight MS)
VE-Komplex	Valenzelektronenkomplex
UV	ultra-violetter Spektralbereich
Vis	visueller Spektralbereich
vs.	versus
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank all denjenigen Personen gegenüber zum Ausdruck bringen, die mich im Rahmen meines Studiums und auch während meiner Promotion begleiteten und unterstützten.

Zunächst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Prof. h.c. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer für die Aufnahme in den Arbeitskreis, sowie für die Bereitstellung der hier dargestellten interessanten und anspruchsvollen Projekte und der erforderlichen Arbeitsmittel.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinem Zweitkorrektor für die Durchsicht, Kontrolle und Bewertung der vorliegenden Arbeit und die damit investierte Zeit.

Herrn Dr. Peter Ehlers möchte ich meinen Dank sowohl für die hervorragende Betreuung, als auch für die Unterstützung bei Problemstellungen sowie die intensive und produktive Zusammenarbeit aussprechen.

Meinen früheren und aktuellen Kollegen aus dem Arbeitskreis danke ich ferner für das freundliche und respektvolle Miteinander, die konstruktiven Gespräche und Anregungen innerhalb und abseits des Studien- und Promotionsalltag, sowie für die Unterstützung in den diversesten Angelegenheiten.

Auch den Kollegen der analytischen Abteilung des Instituts, sowie des Leibniz Instituts für Katalyse möchte ich für die schnelle Bearbeitung und Vermessung meiner zahlreichen Proben herzlichst danken.

An letzter Stelle danke ich im Besonderen auch bei meiner Familie und meinen Freunden für den Zuspruch, die Unterstützung und die Motivation, mich den beruflichen und alltäglichen Aufgaben zu stellen. Auch für die freizeitliche Gestaltung und die damit einhergehende Ablenkung und Erholung vom arbeitsintensiven Doktorandendasein danke ich ihnen sehr.

1 Einleitung

Die moderne präparative Synthesechemie besitzt für viele Bereiche des öffentlichen Lebens eine immense Bedeutung. Die Entwicklung neuer effektiver und vor allem kostengünstiger Synthesemethoden und -technologien zur Darstellung moderner pharmazeutisch aktiver Substanzen für die Behandlung diverser Krankheiten ist dabei eines der Hauptziele dieses Fachbereichs.

Aufgrund der immensen Kosten für die Entwicklung, die Bereitstellung und die klinische Testung neuer Pharmaka bei einer kommerziellen Schützung der Darstellungsverfahren dieser Verbindungen für nur 15-20 Jahre, sind Unternehmen bestrebt, neue Methoden und Techniken zu adaptieren und sowohl technisch als auch wirtschaftlich nutzbar zu machen.^[1]

1.1 Vorkommen und Bedeutung Pyridin-basierender Heterozyklen

Aufgrund der Tatsache, dass Pyridin Bestandteil einer Vielzahl biologisch aktiver und relevanter Verbindungen wie Vitaminen (z. B. Niacin und Pyridoxin), Redoxsystemen (NADP/NADPH) oder diversen Alkaloiden (z. B. Nicotin und Anabasin) ist (s. Abb. 1), sind gerade Pyridin-basierte Strukturen im Kontext wichtiger pharmakologisch aktiver Verbindungen zu nennen (s. Abb. 2).^[2]

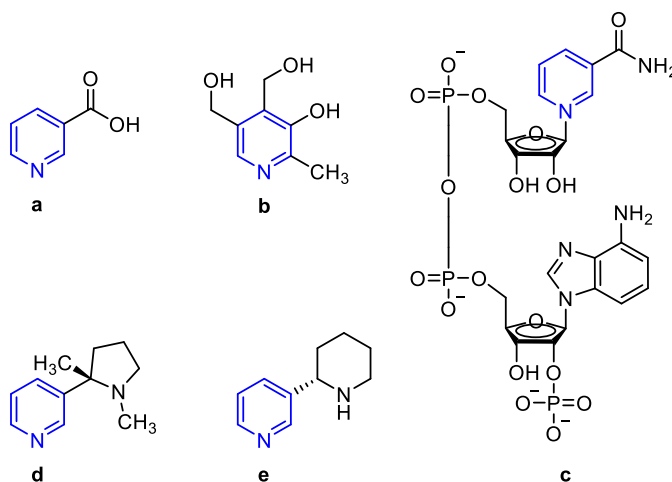


Abbildung 1: Biologisch aktive Verbindungen auf der Basis von Pyridin.

Abgebildet sind: Niacin (**a**), Pyridoxin (**b**), NADP (**c**), Nicotin (**d**), Anabasin (**e**).

Sie finden beispielsweise als Protonen-Kalium-ATPase-Hemmer in der Behandlung von Sodbrennen und von Entzündungen und Geschwüren der Speiseröhre, des Magens und des Zwölffingerdarms in Form von Omeprazol und strukturverwandter Präparate wie Rabeprazol, Pantoprazol oder Lansoprazol Anwendung.^[3] Auch zur Behandlung allergisch bedingter Schleimhautentzündungen (Rhinitis) und der chronischen Urtikaria finden sich Pyridin-enthaltene Präparate wie Clarinex (Desloratadin).^[4] Die Medikamente

Rosiglitazon und Pioglitazon werden wiederum in der Therapie von Typ-2 Diabetes eingesetzt.^[5] Das Pyridin-basierende nicht-steroidale Antirheumatikum (NSAR) Etoricoxib, aus der Klasse der COX-2-Hemmer, spielt darüber hinaus bei der Behandlung von Arthrose, rheumatoider Arthritis und bei akuten Gichtanfällen eine zentrale Rolle.^[6] Auch Antibiotika wie Nalidixinsäure und abgeleitete Chinolon-Strukturen wie Moxifloxacin und Levofloxacin, deren Wirkung auf der Hemmung der Gyrase- und/oder Topoisomerase-Aktivität von grampositiven und gramnegativen Bakterien beruht, beinhalten Pyridin als Strukturelement.^[1,7]

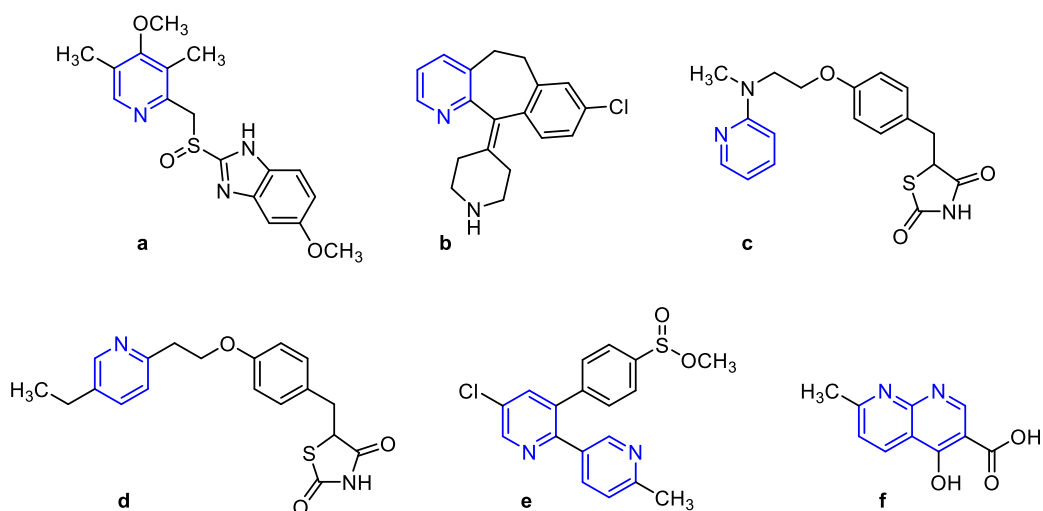


Abbildung 2: Medikamente auf der Basis von Pyridin.

Abgebildet sind: Omeprazol (a), Clarinex (b), Rosiglitazon (c), Pioglitazon (d), Etoricoxib (e), Nalidixinsäure (f).

Neben dem medizinischen Sektor, werden auch andere Lebensbereiche maßgeblich durch Pyridin-Derivate beeinflusst (s. Abb. 3).

In der Landwirtschaft finden Pyridin-haltige Strukturen vor allem in Form von Herbiziden (Paraquat)^[8], Insektiziden (Chlorantraniliprol^[9] und Imidacloprid^[10]), sowie Akaraziden und Nematiziden (Chlorpyrifos^[11]), Fungiziden (Fluazinam^[12], Imazethapyr, Imazapic und Imazmox^[13]) und Wachstumsregulatoren wie Forchlorfenuron^[14] unter anderem Anwendung. Die Vorteile dieser Verbindungen gegenüber Benzen-basierten Pflanzenschutzmitteln bestehen in ihrer geringeren Toxizität für den Menschen und andere Säugetiere, einer gesteigerten Aktivität und einer exzellenten systemischen Selektivität.^[8] Die Bedeutung dieser Präparate kann auch über ihren immensen Marktanteil verdeutlicht werden. Gemäß des Phillips-McDougall Reports, nehmen Pyridin-basierte Pflanzenschutzmittel ca. 10% des weltweiten agrarchemischen Marktes ein.^[15]

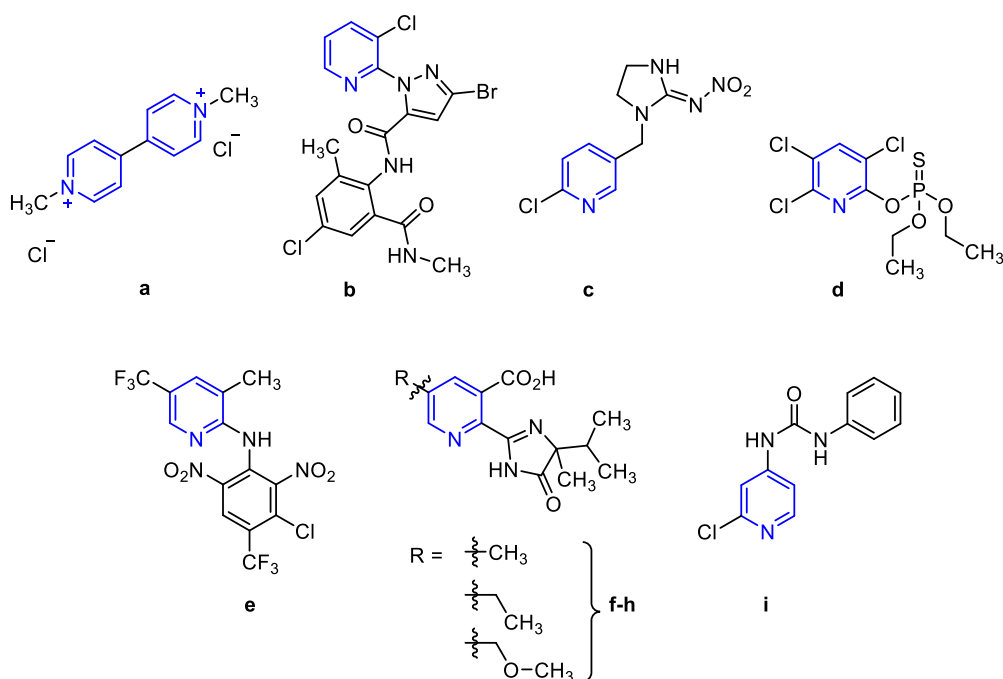


Abbildung 3: Pflanzenschutzmittel auf der Basis von Pyridin.

Abgebildet sind: Paraquat (a), Chlorantraniliprol (b), Imidacloprid (c), Chlorpyrifos (d), Fluazinam (e), Imazethapyr, Imazapic und Imazmox (f-h) und Forchlorfenuron (i).

Auch im Bereich der Materialwissenschaften spielen Pyridin-basierte Strukturen eine fundamentale Rolle. So sind Pyridin-Bausteine beispielsweise Bestandteil von Halbleitermaterialien, die ihrerseits wiederum in elektronischen Bauteilen wie organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) Einsatz finden. Das Einbetten von Pyridin-Struktureinheiten in diese sogenannten Donor-Akzeptor-konjugierten Polymere und die daraus resultierenden geringeren LUMO-Level, sowie die verbesserte Co-Planarität der Polymerkette, bewirken dabei eine Leistungssteigerung besagter Bauteile.^[16]

Um die Elektronenbeweglichkeit von organischen Halbleitermaterialien zu erhöhen, werden gezielt stickstoffhaltige Aromaten in das bestehende π -konjugierte System integriert. Vor allem Pyridin^{[17,18][19]} oder Pyridin-enthaltene Aromaten wie Chinolin^[20] und Phenanthrolin^[21] sind in diesem Kontext zu nennen.

Pyridin-basierte Elektronentransportmaterialien (ETMs) finden in roten, blauen und grünen organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) Anwendung.^[18,22] Auch in Liganden von Kobalt(III)-Komplexen, die ihrerseits als p-Dotierungssubstanzen in organischen Halbleitern, speziell in Solarzellen (solid-state dye-sensitized solar cells (ssDSCs)), Einsatz finden können, sind Pyridin-Struktureinheiten zu finden.^[23]

Auch die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Verbindungen lassen sich auf die Stammverbindung Pyridin zurückführen. Die Funktionalisierung und Darstellung besagter Moleküle erfolgte dabei sowohl unter Nutzung von C-C-, als auch C-N-Bindungsreaktionen.

1.2 C-C- und C-N-Bindungsreaktionen

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsreaktionen spielen in der präparativen organischen Synthesechemie für die Darstellung und die Funktionalisierung einer Vielzahl wichtiger biologisch aktiver Verbindungen eine fundamentale Rolle. Sie ermöglichen den Aufbau und die Modifikation von Kohlenstoffgrundgerüsten und damit die Synthese von komplexen Molekülen ausgehend von primitiveren, oftmals niedermolekularen Vorläufersubstanzen.

Neben pharmazeutischen Erzeugnissen und komplexen Naturstoffen^[24], ermöglichen sie auch den Zugang zu neuartigen, auf Kohlenstoff basierenden Funktionsmaterialien. Entsprechend der herausragenden Bedeutung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsreaktionen, ist in der Literatur ein immenses Spektrum an Transformationen zu finden, die genau dies ermöglichen.

Neben den klassischen Methoden wie Kondensationsreaktionen (Claisen^[25], Knoevenagel^[26] Mannich-Reaktion^[27]), Zykladditionen (Diels-Alder-Reaktion^[28]), Alkylierungsreaktionen (u. a. Aldolreaktion^[29] und Friedel-Crafts-Alkylierung^[30]) und Olefinbildungsreaktionen (Wittig^[31] und Kreuzmetathese) sowie Reaktionen unter Einsatz Organometallverbindungen (u. a. Grignard-Reaktion^[32]), sind auch modernere übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen in der Literatur beschrieben. Je nachdem, ob zwei identische oder zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe miteinander reagieren, wird zwischen Homo- und Kreuzkupplungsreaktionen unterschieden.

Während die erste literaturbekannte metallkatalysierte Homokupplung auf die Arbeiten von Carl Glaser zum Thema Kupfer(I)-katalysierte Kupplungen von Metallacetylen aus dem Jahr 1869 zurückgehen^[33], wurde die erste Kreuzkupplungsreaktion erstmals im Jahre 1972 durch Corriu *et al.*^[34] und Kumada *et al.*^[35] unabhängig voneinander realisiert und publiziert.

Der Entwicklung dieser Nickel- oder Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion von Grignard-Reagenzien mit Alkenyl- und Arylchloriden, gehen die Arbeiten von Chatt und Shaw voraus. Sie publizierten bereits 1960 die Darstellung von Alkyl- und Aryl-Nickel(II)-Komplexen aus entsprechenden Nickel(II)-Salzen und lieferten damit grundlegende Kenntnisse in Bezug auf Transmetallierungsprozesse.^[36] Auch Yamamoto *et al.*, welcher 10 Jahre später durch die Darstellung von Phenyl(dipyridyl)-nickel(II)-chlorid, Erkenntnisse in puncto oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung beisteuerte^[37], leistete seinen Beitrag zu dieser Entwicklung. Durch diese Arbeiten konnten die grundlegenden Elementarschritte des heute allgemein anerkannten Katalysezyklus einer solchen Kreuzkupplungsreaktion geklärt werden. Die Corriu-Kumada-Kupplung kennzeichnet den Start der Entwicklung einer Reihe weiterer übergangsmetallkatalysierter Reaktionen.

In Weiterentwicklung der Arbeiten von Mizoroki *et al.* zur PdCl_2 -katalysierten Arylierung von Alkenen mit Iodbenzen in Gegenwart von Kaliumacetat aus dem Jahr 1971, stellten Heck und Nolley ihre Palladium(II)-acetat-katalysierte Alkenylierung, Arylierung und Benzylierung von Alkenen unter Nutzung von Tri(*n*-butyl)amin als Base vor.^[38,39]

Abweichend von dem allgemeinen Katalysezyklus beinhaltet die sogenannte Mizoroki–Heck-Reaktion einen Carbopalladierungsschritt anstelle der Transmetallierung.^[39,40] In den Folgejahren wurden schließlich die Negishi-^[41], die Stille-^[42] und die Suzuki-Kupplungen^[43,44] sowie die Sonogashira-Reaktion^[45] entwickelt und publiziert.

Die Bedeutung der wissenschaftlichen Beiträge von Heck, Negishi und Suzuki zur Entwicklung dieses Forschungsgebiets wurde durch die Überreichung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2010 bestätigt und untermauert.

Im folgenden Abschnitt sollen die Mechanismen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen näher betrachtet werden.

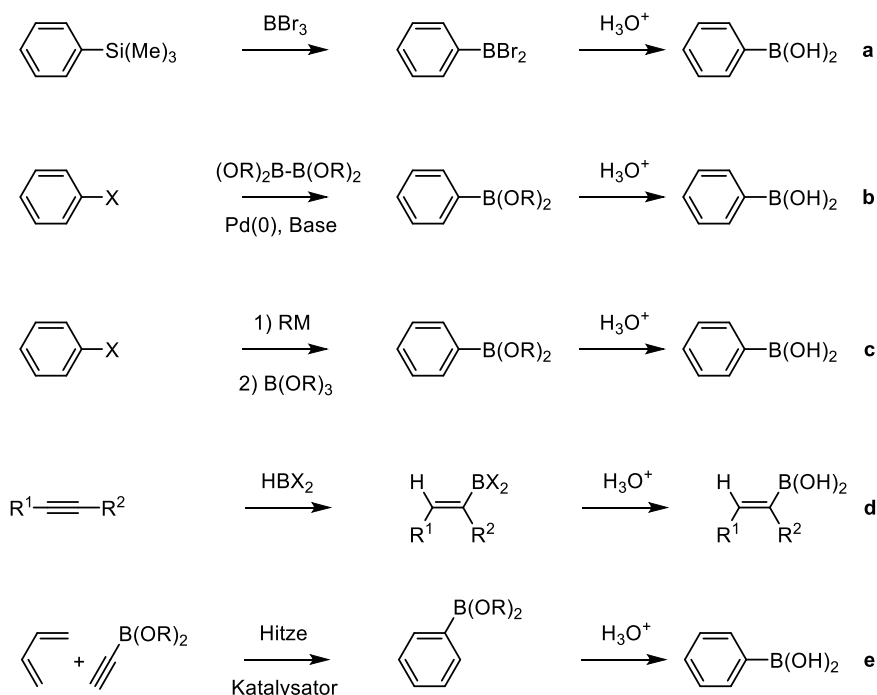
1.2.1 Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion

Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen sind Palladium-katalysierte Reaktionen von Aryl-, Alkenyl- oder Alkynylhalogeniden mit Boronsäuren unter Ausbildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu korrespondierenden Kupplungsprodukten. Die Reaktion ist durch eine große Toleranz gegenüber einer großen Anzahl an funktionellen Gruppen gekennzeichnet. Darüber hinaus ist sie eine stereospezifische und -selektive Reaktion, d. h. die Stereoinformation der Edukte bleibt erhalten. Auch die Stabilität und die kommerzielle Verfügbarkeit einer Vielzahl verschiedener Boronsäure-Derivate und deren vergleichsweise geringe Toxizität sind in diesem Zusammenhang zu nennen.

Die Diversität von Boronsäure-Derivaten resultiert aus der Vielfältigkeit der Synthesemethoden zur Erzeugung dieser Substanzen.^{[43,44][46]}

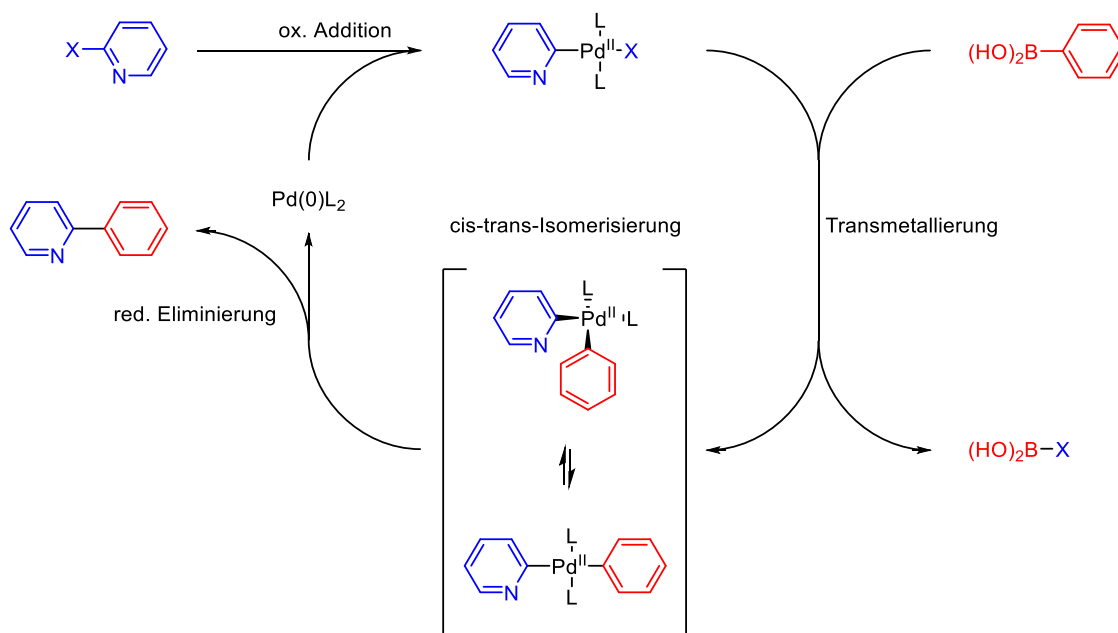
Das Spektrum der Darstellungsmethoden reicht von Transmetallierungsreaktionen von Arylsilanen und -stannanen (**a**)^[47], Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen von Arylhalogeniden mit Diboronyl-Reagenzien (**b**)^[48] über elektrophile Reaktionen von Aryl-Metall-Intermediaten mittels Trialkylboraten (**c**)^[49] bis hin zu Hydroborierungsreaktionen (**d**)^[50] und Zykloadditionen von Arylboronaten (**e**)^[51] (s. Schema 1).

1.2 C-C- und C-N-Bindungsreaktionen



Schema 1: Synthesemethoden zur Darstellung von Boronsäuren.

Der Mechanismus der von A. Suzuki und N. Miyaura beschriebenen Kupplungsreaktion kann durch einen dreiteiligen Kreisprozess dargestellt werden, der die metallorganischen Elementarschritte oxidative Addition, Transmetallierung und reduktive Eliminierung beinhaltet (s. Schema 2).



Schema 2: Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion am Beispiel der Synthese von 2-Phenylpyridin.

Der Katalysezyklus dieser Reaktion wird durch die oxidative Addition der aktiven Katalysatorspezies, i. d. R. ein ungesättigter 14-VE-Komplex mit einem d^{10} -konfigurierten Palladium als Zentralteilchen, an das Arylhalogenid initiiert. Die Bildung des aktiven Katalysators kann dabei entweder *in-situ* aus der Dissoziation eines koordinativ gesättigten 18-VE-Präkursorkomplexes wie z. B. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) erfolgen oder aus der Reduktion von Palladium(II)-Vorläufersubstanzen wie Palladium(II)-acetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) mittels Phosphenen u. a. hervorgehen. In diesem ersten Reaktionsschritt erfolgt die Insertion des Palladiums des aktiven $\text{Pd}(0)$ -Komplexes in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung des jeweils zugrundeliegenden Halogenids, wodurch ein Organo- $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplex gebildet wird. Aufgrund des Elektronenreichtums des aktiven $\text{Pd}(0)$ -Katalysators, findet dieser oftmals geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt bevorzugt an elektronenarmen Molekülen bzw. Positionen statt.

Neben Iodiden, Bromiden und Chloriden sind auch Pseudohalogenide wie z. B. Triflate (OTf) für derartige Reaktionen geeignet. Dabei ergeben sich die folgenden Reaktivitäten: $\text{I}^- > \text{Br}^- \geq \text{OTf}^- \gg \text{Cl}^-$. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Reihenfolge der Reaktivitäten von Bromiden und Triflaten hier im Vergleich zu anderen Kupplungsreaktionen wie der Stille-Reaktion invertiert ist.

Der aus der oxidativen Addition stammende, vergleichsweise elektronenarme $\text{Pd}(\text{II})$ -Katalysatorkomplex kann in einem Folgeschritt, der Transmetallierung, mit einer Boronsäure wie z. B. Phenylboronsäure derart wechselwirken, dass ein Austausch zwischen dem Halogenid des Palladiumkomplexes und dem organischen Rest der Boronsäure stattfindet. Der resultierende Diorgano- $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplex enthält nun beide zu verknüpfenden organischen Reste (Phenyl- und 2-Pyridyl-Rest).

Der Base kommt in diesem Reaktionsschritt eine besondere Bedeutung zu, denn sie bildet mit der als Lewis-Säure fungierenden Boronsäure einen negativ geladenen Boronat-Komplex. Dies hat zur Folge, dass die Nukleophilie und damit auch die Reaktivität des organischen Restes des $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplexes bezüglich des $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplexes in der Transmetallierung verstärkt werden. Dieser Effekt wird bei elektronenreichen Boronsäuren zusätzlich gefördert.

Eine weitere in der Literatur beschriebene Funktion der Base besteht in der Bildung eines sogenannten Oxopalladium-Komplexes. Durch die Bindung der Base an das Palladium und der damit einhergehenden Ausbildung einer im Vergleich zur Palladium-Halogen-Bindung polareren Palladium-Sauerstoffbindung, soll eine Steigerung der Elektrophilie des $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplexes und damit auch eine höhere Reaktivität in der Transmetallierung resultieren.

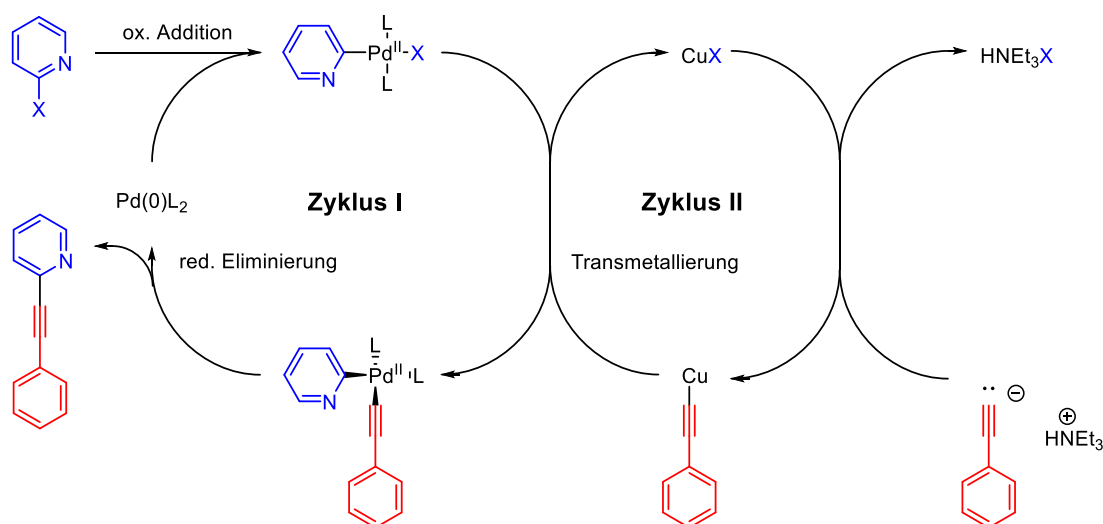
Im dritten und finalen Reaktionsschritt, erfolgt die Abspaltung des Kupplungsproduktes (2-Phenylpyridin) aus dem Diorgano- $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplex unter Regeneration des $\text{Pd}(0)$ -

Katalysators. Dieser reduktiven Eliminierung ist zumeist ein Isomerisierungsschritt vorgeschaltet, denn damit die organischen Reste des Komplexes unter Produktbildung miteinander verknüpft werden können, müssen diese im quadratisch planaren Pd(II)-Komplex *syn* zueinander, d. h. auf derselben Seite stehen.

Sind in einem organischen Rest dieses Komplexes β -ständige und abspaltbare Protonen vorhanden, kann eine β -Hydrid-Eliminierung als Konkurrenzreaktion ablaufen. In diesem Fall gehen anstelle des gewünschten Kupplungsproduktes andere ungesättigte Verbindungen sowie eine hydridische Katalysatorspezies hervor.

1.2.2 Sonogashira-Reaktion

Sonogashira-Reaktionen sind Palladium-katalysierte C-C-Bindungsreaktionen von Aryl-, Alkenyl- und Alkynylhalogeniden mit terminalen Alkinen. Die von K. Sonogashira und N. Hagihara 1975 publizierte Kupplungsreaktion beinhaltet dieselben Reaktionsschritte, wie die bereits diskutierte Suzuki-Miyaura-Kupplung und lässt sich demnach auch in Form eines dreiteiligen Kreisprozesses (Zyklus I) darstellen (s. Schema 3).^[45]

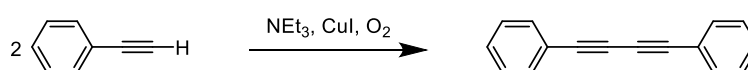


Schema 3: Mechanismus der Sonogashira-Reaktion am Beispiel der Synthese von 2-(Phenylethynyl)pyridin.

In Analogie zur Suzuki-Reaktion findet zunächst die oxidative Addition des aktiven Palladium(0)-Katalysators an das Halogenid (2-Halopyridin) statt. Anschließend erfolgt die Transmetallierung. Der wohl grundlegendste Unterschied beider Reaktionen besteht in der Wahl der Transmetallierungsreagenzien. Während bei der Suzuki-Reaktion Boronsäuren ihren organischen Rest auf den Organo-Pd(II)-Komplex aus der oxidativen Addition übertragen, sind hier Kupferacetylide, sogenannte Cuprate, an dieser metallorganischen Elementarreaktion beteiligt.

Diese Verbindungen gehen *in-situ* aus der Abstraktion des terminalen Protons des jeweils eingesetzten Alkins (Phenylacetylen) durch organische Basen wie Triethylamin (NEt_3) oder Diisopropylamin (HNiPr_2) hervor. Die Deprotonierung des Alkins wird durch die Koordination des Kupfer-Co-Katalysators an die Dreifachbindung und die damit einhergehende Bildung eines π -Alkin-Komplexes erleichtert.

Die nach erfolgter Transmetallierung gebildeten Kupfer(I)-Salze können den Katalyse-Kreislauf (Zyklus II) erneut durchlaufen und neue Cuprate generieren. Das Kupplungsprodukt (z. B. 2-(Phenylethynyl)pyridin) kann wieder aus dem resultierenden Diorgano-Pd(II)-Komplex abgespalten werden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass in Anwesenheit selbst geringer Mengen an Sauerstoff die sogenannte Glaserkupplung als Nebenreaktion zur Sonogashira-Reaktion auftreten kann. Diese sieht die oxidative Dimerisierung von terminalen Alkinen (wie z. B. Phenylacetylen) unter Bildung von Diinen (z. B. 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin) vor (s. Schema 4)^[33,52]. Luft-Sauerstoff kann die Kupfer(I)-Kationen zu Kupfer(II)-Kationen oxidieren, welche ihrerseits mit den Acetylid-Anionen einen Kupfer(II)-Komplex bilden, aus dem durch reduktive Eliminierung das Diin freigesetzt wird.



Schema 4: Glaserkupplung am Beispiel der Synthese von 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin.

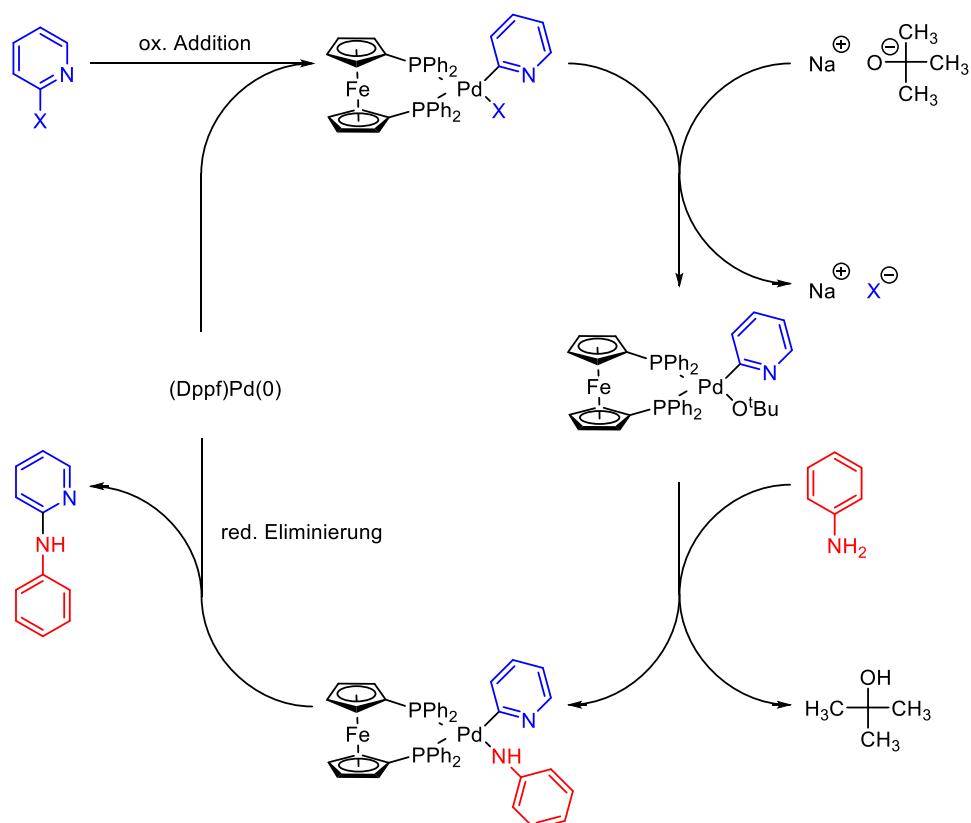
1.2.3 Buchwald-Hartwig-Reaktion

Die Buchwald-Hartwig-Reaktion stellt eine Palladium-katalysierte Reaktion von Arylhalogeniden und -triflaten mit primären oder sekundären Aminen in Gegenwart einer starken Base dar, bei der es zur Knüpfung neuer C-N-Bindungen kommt.^[53] Auch diese Reaktion kann als Kreisprozess dargestellt werden. Die aktive Katalysator-spezies wird hier entweder durch Reduktion von Pd(II)-Komplexen mittels Aminen oder Ligandendissoziation entsprechender Pd(0)-Vorläufersubstanzen erzeugt.

Aus der oxidativen Addition des aktiven Katalysators an das Arylhalogenid (2-Halopyridin) resultiert ein Organo-Pd(II)-Komplex, der durch das Zusammenspiel des Amins (Anilin) und der Base in der Reaktionslösung in ein Organo-Amido-Pd(II)-Komplex überführt wird. Dieser kann in Analogie zu den bereits beschriebenen Zyklen gemäß einer reduktiven Eliminierung, das entsprechende Kupplungsprodukt (*N*-Phenylpyridin-2-amin) unter Ausbildung einer C-N-Bindung freisetzen. Der regenerierte Katalysator durchläuft den Zyklus erneut. In Abhängigkeit des verwendeten Katalysator-Ligand-Systems werden zwei verschiedene Wege der Bildung des Organo-Amido-Pd(II)-Komplexes diskutiert. Unter Verwendung von chelatisierenden Liganden kann die Base an den aus der oxidativen Addition stammenden Organo-Pd(II)-Komplex binden und so

einen Alkoxo-Komplex bilden, der durch die Reaktion mit dem Amin in der Reaktionsmischung in den entsprechenden Amido-Komplex überführt wird (s. Schema 5).

Außerdem kann zunächst die Koordination desamins an den Organo-Pd(II)-Komplex der oxidativen Addition erfolgen. Die starke Base in der Reaktionsmatrix ermöglicht anschließend die Deprotonierung desamins und damit die Bildung eines Amids, das seinerseits die Abspaltung des Halogenids aus dem Komplex begünstigt.^[54]



Schema 5: Mechanismus der Buchwald-Hartwig-Reaktion am Beispiel der Synthese von N-Phenylpyridin-2-amin.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Verwendung von bidentaten Liganden mit einem großen Bisswinkel (s. Abb. 4) eine Beschleunigung der reduktiven Eliminierung bewirkt, sodass einer β -Hydrid-Eliminierung bei Vorliegen β -ständiger Protonen z. B. im Falle aliphatischer Amine entgegengewirkt wird. Diese Vorgehensweise macht auch den Einsatz von primären und sekundären Alkylaminen möglich.^[55]

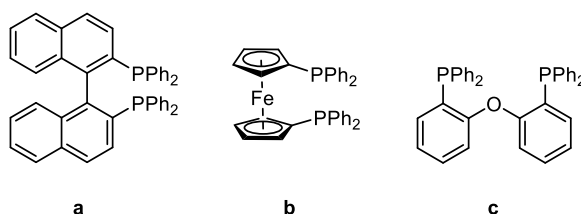


Abbildung 4: Bidentate Buchwald-Hartwig-Liganden.

Abgebildet sind: BINAP (**a**), Dppf (**b**) und DPEPhos (**c**).

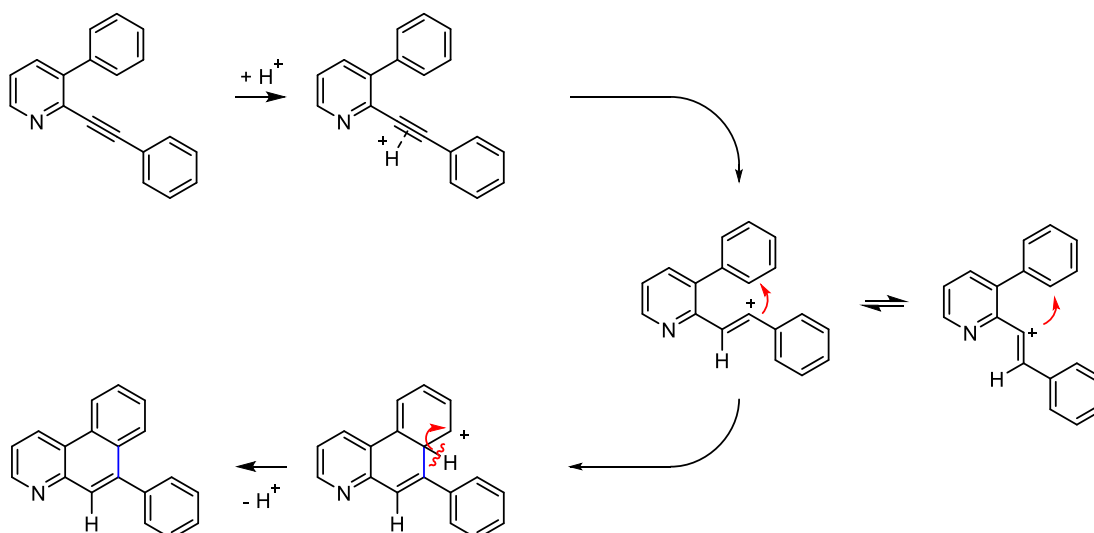
1.2.4 Zyklusisomerisierungsreaktionen

Neben Palladium-katalysierten Reaktionen, waren auch säurevermittelte C-C-Bindungsreaktionen Gegenstand der Projekte in dieser Arbeit.

Zu diesen Stoffumwandlungen zählen sowohl Zyklusisomerisierungsreaktionen als auch Alkynyl-Carbonyl-Metathese-Reaktionen, die nachfolgend näher betrachtet werden sollen.

Zyklusisomerisierungsreaktionen sind atomökonomische Stoffumwandlungen^[56], die thermisch initiiert^[57] oder durch Übergangsmetallkomplexe^{[58][59]} oder Lewis-^[60,61] bzw. Brønsted-Säuren^[62] katalysiert werden können und zur Bildung von zyklischen isomeren Produkten führen.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Brønsted-Säure vermittelte Zyklusisomerisierungen durchgeführt wurden, soll der Mechanismus einer solchen Zyklisierung an dieser Stelle anhand der Darstellung von 6-Phenylbenzo[*f*]chinolin beschrieben werden (s. Schema 6).



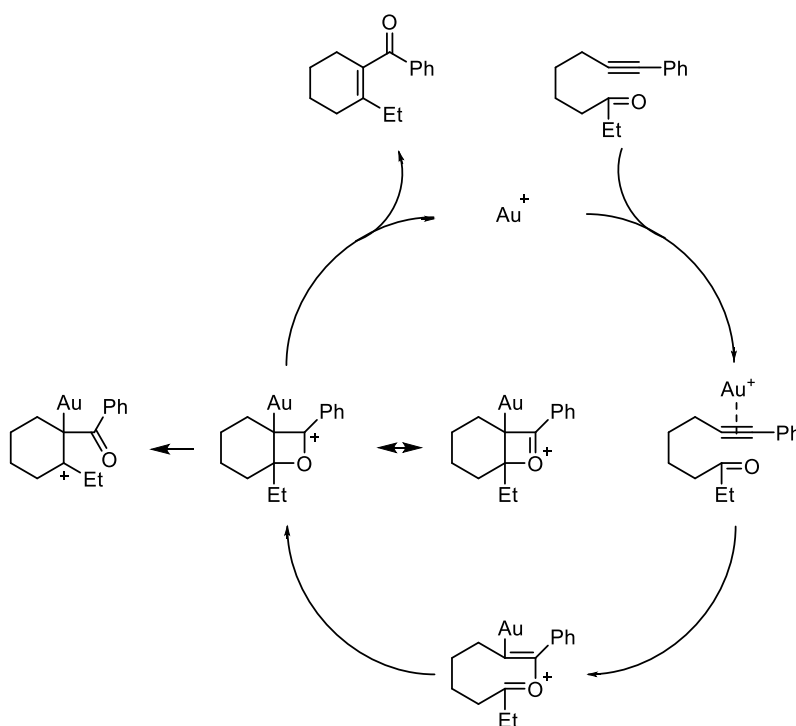
Schema 6: Mechanismus der Zyklusisomerisierung am Beispiel der Synthese von 6-Phenylbenzo[*f*]chinolin.

In Analogie zu dem in der Literatur beschriebenen Mechanismus der Lewis-Säure vermittelten Zyklusomerisierungsreaktion, beinhaltet die Brønsted-Säure vermittelte Variante dieser Reaktion vermutlich zunächst die Aktivierung der Dreifachbindung der vorliegenden ungesättigten Verbindung durch die Säure. Die Addition des Protons an die Dreifachbindung des 3-Phenyl-2-(phenylethynyl)pyridins kann die Bildung eines Vinyl-Kations bewirken, das mit dem schwach nukleophilen Phenylring im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution wechselwirken kann. Aus dem resultierenden Intermediat, kann durch Rearomatisierung des Systems in Folge von Deprotonierung schließlich die Bildung des Produkts 6-Phenylbenzo[*f*]chinolin erfolgen.^[60,63]

1.2.5 Alkynyl-Carbonyl-Metathese

Die Alkynyl-Carbonyl-Metathese (ACM) stellt eine atomökonomische Lewis- oder Brønsted-Säure vermittelte bzw. katalysierte Reaktion dar, bei der Sauerstoff von einer Carbonylgruppe auf eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung inter- oder intramolekular unter Bildung neuer C-C- und C-O-Bindungen übertragen wird.^[64,65]

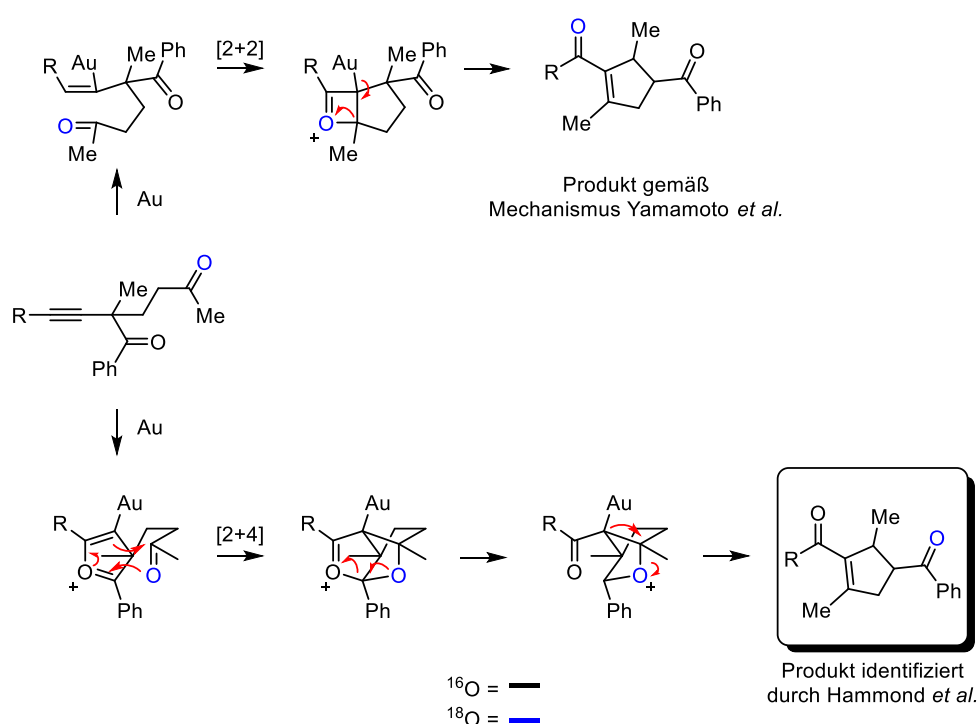
Der von Yamamoto *et al.* vorgeschlagene [2+2]-Mechanismus der ACM-Reaktion wurde im Kontext seiner Arbeiten zur Gold-katalysierten Zyklisierung von Alkynylketonen entwickelt und beinhaltet zunächst den Angriff der Carbonylgruppe auf die durch Gold aktivierte Dreifachbindung des Moleküls (s. Schema 7).



Schema 7: [2+2]-Mechanismus der ACM-Reaktion nach Yamamoto *et al.* im Detail.^[66,67]

Aus der daraus resultierenden Oxonium-Verbindung geht schließlich ein Oxetenium-Intermediat hervor, aus dem über mehrere Elektronentransferschritte die Bildung der zyklischen Enon-Produktspezies erfolgt.^[66,67] Ein analoger [2+2]-Mechanismus wurde auch für die Lewis- bzw. Brønsted-Säure vermittelte Alkynyl-Aldehyd-Metathese vorgeschlagen.^[68]

Durch die mechanistischen Studien von Hammond *et al.* zur Gold-katalysierten intramolekularen Sauerstoffübertragung von 2-Alkynyl-1,5-diketonen, konnte in Experimenten durch Isotopenmarkierung herausgestellt werden, dass die untersuchte Reaktion, anders als zunächst erwartet, nicht gemäß eines [2+2]- aber entsprechend eines [4+2]-Zykloadditionsmechanismus zu verlaufen scheint (s. Schema 8).



Schema 8: Vergleich [2+2]- und [4+2]-Mechanismus der ACM-Reaktion.^[69]

Der experimentelle Befund konnte mittels quantenchemischer Rechnungen bestätigt werden. Als Grund für die Bevorzugung des [4+2]-Mechanismus gegenüber der von Yamamoto *et al.* formulierten [2+2]-Zykloaddition konnte die geringere Energiebarriere und die höhere Stabilität des fünfgliedrigen Oxonium-Intermediats gegenüber der siebengliedrigen Intermediatspezies im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der intramolekularen nukleophilen Addition der Carbonylgruppe an die Gold-koordinierte Dreifachbindung, bestimmt werden. Dieses Beispiel hat gezeigt, dass in Abhängigkeit von der zugrundeliegenden Reaktion und der damit verknüpften Intermediate auch andere Mechanismen denkbar sind.^[69,70]

1.3 Ziel der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen mit Hilfe von chemo- und regioselektiven Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen, polyhalogenierte Pyridin-Derivate derart funktionalisiert werden, dass dadurch vielseitig einsetzbare Ausgangsstoffe generiert werden, die ihrerseits unter Nutzung verschiedener Zyklisierungsstrategien in komplexe Pyridin-basierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) überführt werden können.

Die Synthese dieser Edukte soll dabei in möglichst wenigen Syntheseschritten und ausgehend von preiswerten und kommerziell erhältlichen Substanzen in guten Ausbeuten erfolgen. In diesem Kontext soll zudem das Potenzial von Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen zur Funktionalisierung und Darstellung dieser Startmaterialien herausgestellt und ausgeschöpft werden. In Abhängigkeit von der zugrundeliegenden Struktur des jeweiligen Ausgangsstoffes, sollen verschiedene Zyklisierungsmethoden, die sowohl Palladium-katalysierte als auch säurevermittelte Transformationen beinhalten, genutzt werden, um umfangreiche Substanzbibliotheken anlegen zu können. Das Produktspektrum soll dabei sowohl 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol-(**b**) und Benzo[*f*]chinolin-5-yl(phenyl)methanon- (**c**), als auch Dibenzo[*c,h*]acridin- (**e**) und Dibenzo[*a,j*]acridin-Derivate (**f**) entsprechend der Abbildung 5 umfassen.

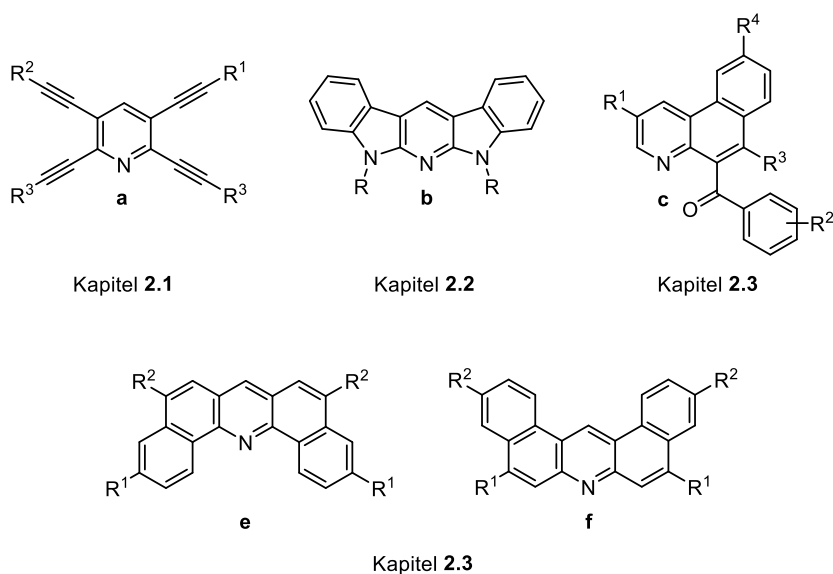


Abbildung 5: In dieser Arbeit diskutierte Pyridin-basierte Verbindungen.

In diesem Zusammenhang sollen effektive Synthesestrategien entwickelt werden, die diesen Anforderungen genügen und hohe Ausbeuten von Produkten großer Diversität erlauben. Die hergestellten Substanzen sollen vollständig charakterisiert und gegebenenfalls unter Nutzung spektroskopischer Methoden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht werden.

2 Hauptteil

2.1 Sonogashira-Reaktion (chemoselektiv)

2.1.1 2,3,5,6-Tetraalkynylpyridine - Einleitung

Entsprechend der herausragenden Bedeutung von Substanzen, die Pyridin als Bestandteil enthalten (s. Kapitel 1.1), ist es nicht verwunderlich, dass funktionalisierte Pyridin-Derivate und die Entwicklung neuer, effizienter und innovativer Methoden zur Darstellung und Modifizierung dieser wichtigen Synthesebausteine in den Fokus vieler Arbeitsgruppen gerückt sind.

Vor allem dem selektiven Einbau verschiedener funktioneller Gruppen in das Grundgerüst dieses Heterozyklus wird dabei eine besondere Bedeutung beigemessen. In diesem Kontext haben sich zwei verschiedene Syntheseansätze etabliert. Während eine Strategie die Zyklisierung entsprechender Vorläufersubstanzen, die bereits Träger der gewünschten funktionellen Gruppe(n) sind^[71], vorsieht, zielt eine andere auf die direkte Funktionalisierung der bereits vorliegenden heteroaromatischen Grundstruktur ab.

Für die direkte Einfuhr von Substituenten in das Molekül sind vor allem halogenierte Pyridine als Edukte hervorragend geeignet, denn sie erlauben ein breites Spektrum an möglichen Reaktionen. Dieses reicht von nukleophilen aromatischen Substitutionen^[72] über Metallierungen und Metall-Halogen-Austauschreaktionen^[73] bis hin zu Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen.^[74–81]

Aufgrund der immensen Vorteile übergangsmetallkatalysierter Kupplungsreaktionen (s. Kapitel 1.2.1) im Vergleich zu klassischen Reaktionstypen, wie zum Beispiel die große Toleranz der Reaktionsbedingungen gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen, die hohe Stereoselektivität und -spezifität der Reaktionen und die kommerzielle Verfügbarkeit einer großen Bandbreite an Boronsäuren, Alkinen etc. machen vor allem diese Reaktionen für derartige Funktionalisierungen attraktiv.

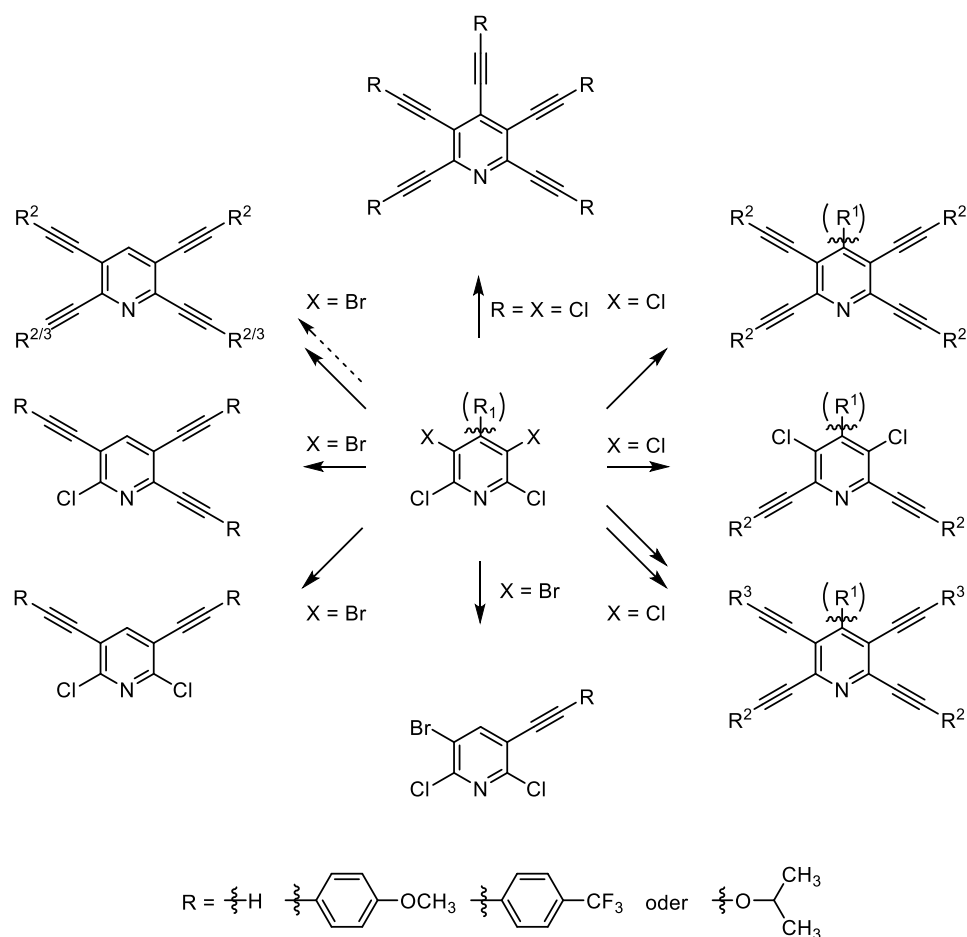
Das im Folgenden dargestellte Projekt, thematisiert die direkte Funktionalisierung von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin mit Hilfe von chemoselektiven Sonogashira-Reaktionen und resultiert aus den vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe Langer auf dem Themengebiet der Funktionalisierung von polyhalogenierten Pyridinen mit Hilfe von Kreuzkupplungsreaktionen.

Diese Arbeiten beinhalten unter anderem sowohl regioselektive, als auch erschöpfende Suzuki-Miyaura-Reaktionen von Pentachlorpyridin und 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin mit verschiedenen Arylboronsäuren unter Bildung von mono-, di- und pentaarylierten Pyridin-Derivaten mit gleichen oder verschiedenen Arylsubstituenten.^[74,76,81] Des

2.1 Sonogashira-Reaktion (chemoselektiv)

Weiteren wurden auch chemoselektive Ansätze auf der Basis von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin^[82] oder 4-Brom-6-iod-2,3,5-trichlorpyridin^[77] untersucht.

Auch Sonogashira-Reaktionen an polyhalogenierten Pyridinen^[75,78–80,83] und Pyrazinen^[84] sind literaturbekannt. Neben erschöpfenden vier-^[78,80] bzw. fünffach-Sonogashira-Reaktionen^[79] an 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin-Derivaten bzw. an Pentachlorpyridin zur Darstellung tetra- bzw. pentaalkinylierter Pyridin-Derivate, waren auch bereits regioselektive Varianten unter Einsatz von 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin-Derivaten Gegenstand der Betrachtung früherer Arbeiten aus dem Arbeitskreis. Die Synthese der fluoreszierenden Tetraalkinylpyridine erfolgte dabei entweder direkt oder schrittweise. Ein Überblick über das Spektrum der im Rahmen dieser Arbeiten erzeugten Verbindungen ist in Schema 9 dargestellt.^[80]



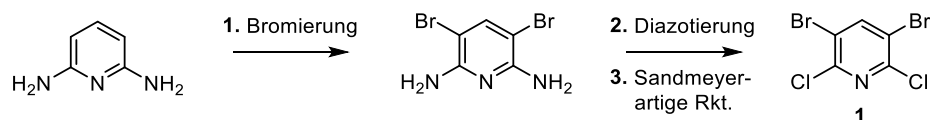
Schema 9: Übersicht der Sonogashira-Reaktionen an polyhalogenierten Pyridinen aus der Arbeitsgruppe Langer.

Die jüngsten Arbeiten aus dem Arbeitskreis Langer auf dem Gebiet der Funktionalisierung polyhalogener Verbindungen stammen von S. Reimann *et al.* und befassen sich mit chemoselektiven Kupplungen am System 3,5-Dibrom-2,6-

dichlorpyridin (**1**) und der Synthese von Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkinylpyridinen der in Schema 9 dargestellten Typen.

Anders als beim 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**), bei welchem die elektronenärmeren Positionen 2 und 6 des Pyridins in Kupplungsreaktionen regioselektiv reagieren, sind beim 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) die 3- und 5- Positionen des Rings bevorzugt. Im Kontext dieser Arbeit soll der Versuch unternommen werden, 2,3,5,6-tetra-alkinylierte Pyridin-Derivate mit drei bis vier verschiedenen Substituenten über sequenzielle Sonogashira-Reaktionen an Verbindung **1** unter Nutzung der von S. Reimann *et al.* ermittelten und publizierten Kupplungsbedingungen zu realisieren. Ziel ist es, die Vielseitigkeit der gewählten Funktionalisierungsmethode und des Systems 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) zur Darstellung von Pyridinen mit neuen Substitutionsmustern über chemoselektive Sonogashira-Reaktionen anhand der Darstellung einer Modellverbindung zu demonstrieren.

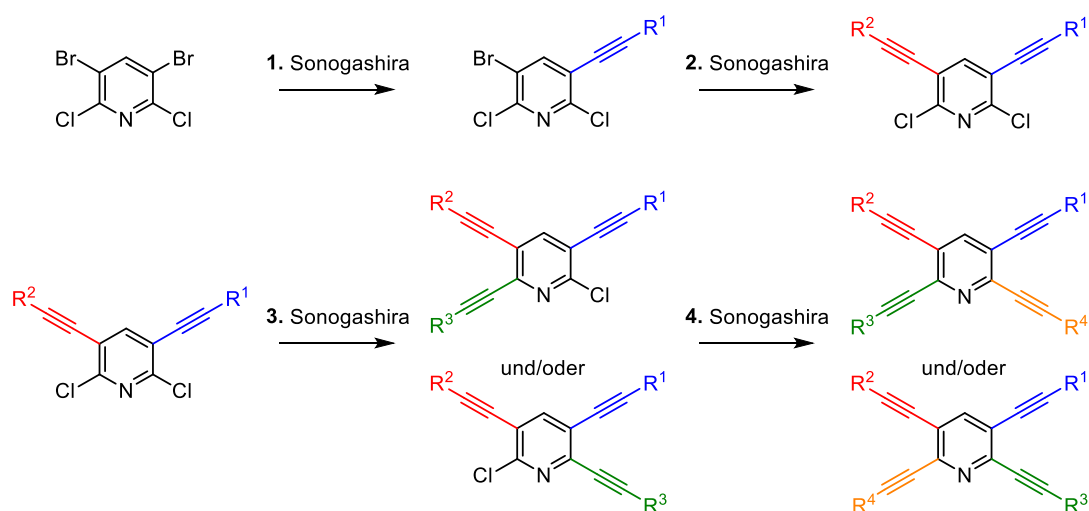
Dieses Vorhaben beinhaltet zunächst die Bereitstellung von **1** mit Hilfe des von Chen und Flowers beschriebenen mehrstufigen Darstellungsverfahrens. Dieses umfasst die Bromierung von 2,6-Diaminopyridin, gefolgt von einer Diazotierung des intermediär gebildeten 2,6-Diamino-3,5-dibrompyridins mit anschließender Substitution der Diazoniumgruppen unter Stickstoffeliminierung, durch Umsetzen des Diazoniumsalzes in konzentrierter Salzsäure (s. Schema 10).^[85]



Schema 10: Synthese von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) nach Chen und Flowers.^[85]

Nach erfolgter Eduktsynthese, sollen im Anschluss über chemoselektive Sonogashira-Reaktionen zwei verschiedene Alkynylsubstituenten in die 3- und 5-Position des Pyridinrings eingeführt werden. Das aus diesen Reaktionen hervorgehende unsymmetrische 3,5-dialkinylierte Intermediat, soll im weiteren Syntheseverlauf durch zwei weitere Sonogashira-Kupplungen unter Beteiligung der Kohlenstoffatomen 2 und 6 des Heterozyklus in ein 2,3,5,6-Tetraalkinylpyridin überführt werden, welches mindestens drei verschiedene Substituenten aufweist. In diesem Kontext muss geprüft werden, ob durch das bestehende Substitutionsmuster der unsymmetrischen 3,5-dialkinylierten Zwischenstufe eine Selektivität für die dritte Kupplungsreaktion induziert werden kann und auf diese Weise sogar die Synthese eines Derivats mit vier verschiedenen Alkynylresten gemäß Schema 11 möglich ist.

2.1 Sonogashira-Reaktion (chemoselektiv)

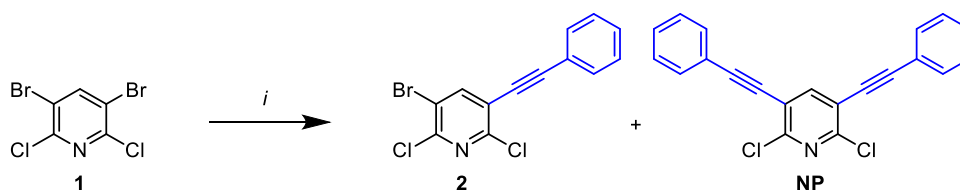


Schema 11: Strategie zur Synthese unsymmetrischer 2,3,5,6-Tetraalkinylpyridin-Derivate.

2.1.2. Ergebnisse

Nachdem die von Chen und Flowers publizierte Eduktsynthese im Gramm-Maßstab reproduziert und damit eine hinreichende Menge an **1** zur Verfügung gestellt werden konnte, wurde zunächst die Sonogashira-Reaktion in 3-Position des Edukts in den Fokus der Betrachtung gestellt.

Durch Anwenden der durch S. Reimann *et al.* ermittelten Reaktionsbedingungen^[75] auf die chemoselektive Kupplungsreaktion von **1** mit Phenylacetylen (s. Schema 12), war es möglich 3-Brom-2,6-dichlor-5-(phenylethynyl)pyridin (**2**) in moderaten Ausbeuten von 50% herzustellen.



Schema 12: Synthese von 3-Brom-2,6-dichlor-5-(phenylethynyl)pyridin (**2**).

Reaktionsbedingungen (i): **1** (1.0 Äq.), Phenylacetylen (1.2 Äq.), PdCl₂(CH₃CN)₂ (3mol%), ^tBuXPhos (6mol%), CuI (5mol%) und 3 mL 1,4-Dioxan, 80 °C, 20 h.

Die Überprüfung der Vollständigkeit der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie (DC) hatte ergeben, dass sich neben dem Zielprodukt **2**, sowohl nicht umgesetzter Ausgangsstoff **1**, als auch eine weitere Produktspezies in der Reaktionsmischung befand. Diese Verbindung konnte über NMR-Messungen als das Produkt der Kupplungsreaktion von zwei Phenylacetylen-Einheiten mit der Verbindung **1** unter

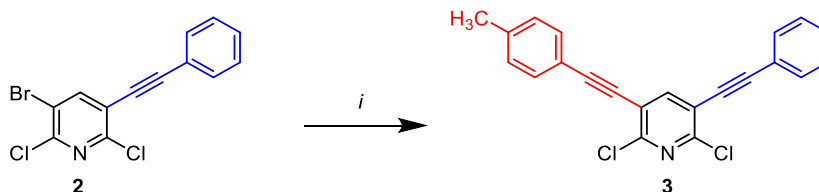
Beteiligung der Kohlenstoffatome 3 und 5 des Pyridin-Grundgerüsts, namentlich 2,6-Dichlor-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin, identifiziert werden (s. Schema 12, **NP**).

Die mit dem zunehmenden Alkinylierungsgrad verbundene Reaktivitätssteigerung sich bildender Produkte bewirkt, dass die Reaktion nicht auf der Stufe des aus der Einfachkupplung stammenden monoalkinylierten Produkts **2** stehen bleibt, sondern auch Zweifachkupplungen möglich werden.

Aufgrund der Tatsache, dass das Phenylacetylen fast stöchiometrisch eingesetzt wurde und die doppelte Sonogashira-Reaktion parallel zu der gewünschten Einfachkupplung abläuft, reicht die eingesetzte Alkin-Stoffmenge für einen kompletten Umsatz des 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridins nicht mehr aus, sodass eine gewisse Restmenge nicht umgesetzten Edukts **1** im Reaktionsgemisch zurückbleibt.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass keine Kupplungsprodukte beobachtet werden konnten, die aus der Funktionalisierung der Kohlenstoffe 2 und 6 des Pyridin-Rings resultieren. Die Kupplungsreaktionen verliefen demnach chemoselektiv.

Nachdem das gewünschte monoalkinylierte Produkt **2** erfolgreich mit Hilfe dieser ersten Sonogashira-Reaktion zugänglich gemacht werden konnte, wurde auf Basis dieser Substanz die Folgekupplung gemäß Schema 13 untersucht.



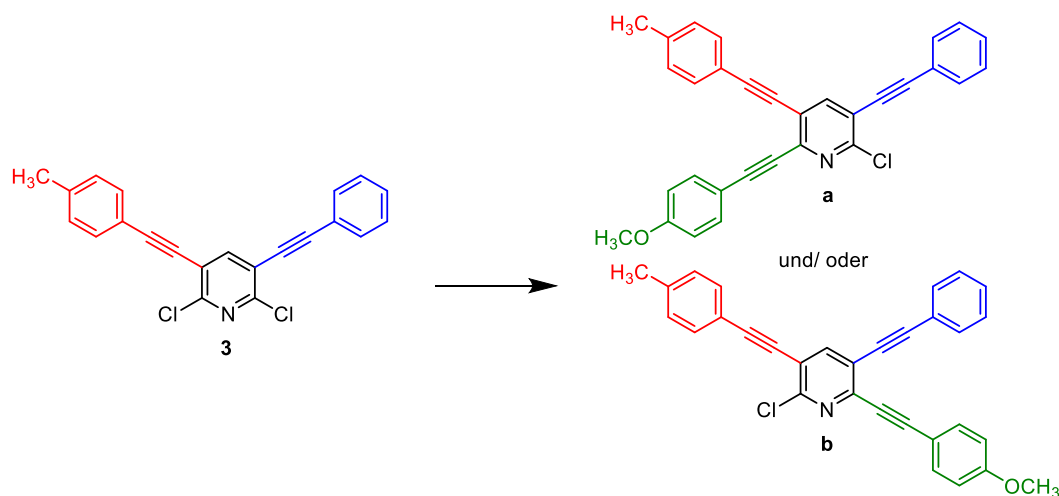
Schema 13: Synthese von 2,6-Dichlor-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**3**).

Reaktionsbedingungen (*i*): **2** (1.0 Äq.), 4-Methylphenylacetylen (1.1 Äq.), Pd(dba)₂ (2mol%), HP(^{*t*}Bu)₃BF₄ (2mol%), Triethylamin (4.0 Äq.) und 3 mL THF, RT, 20 h.

In einer zweiten Sonogashira-Reaktion wurde der Versuch unternommen, die von S. Reimann *et al.* publizierten Reaktionsbedingungen der direkten Zweifachkupplung von Alkinen mit **1** auf die Kupplungsreaktion von **2** mit 4-Ethynyltoluen unter Verminderung der eingesetzten Alkin-Stoffmenge zu übertragen, um das unsymmetrische dialkinylierte Produkt 2,6-Dichlor-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**3**) zu generieren.

Die Verbindung **3** konnte dabei in guten Ausbeuten von 77% hergestellt werden. Auch hier konnte eine hervorragende Chemoselektivität für die 5-Position beobachtet werden. Nachdem erfolgreich zwei verschiedene Alkiny substituenten in die Positionen 3 und 5 des Moleküls eingeführt worden sind, wurde eine dritte Sonogashira-Kupplung in den verbleibenden Positionen 2 oder 6 angestrebt. Aufgrund der Tatsache, dass die Struktur des dialkinylierten Ausgangsstoffs **3** nicht symmetrisch war, konnten zwei isomere

Produkte (s. Schema 14, Verbindungen **a** und **b**) in dieser Kupplungsreaktion gebildet werden.



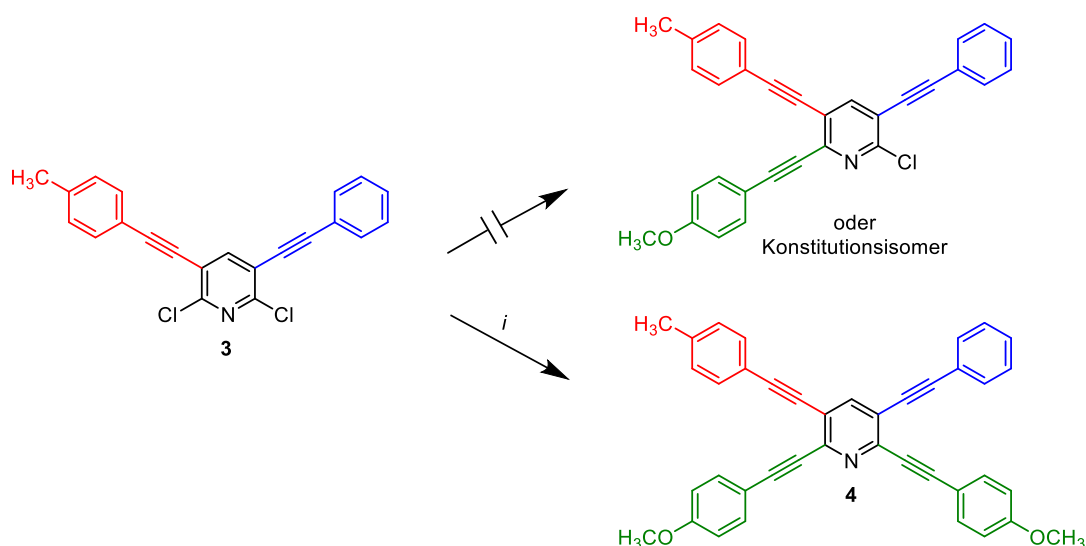
Schema 14: Synthese von unsymmetrischen Trialkinylpyridin-Derivaten.

2-Chlor-6-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)-pyridin (**a**) und 2-Chlor-6-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-5-(phenylethynyl)-3-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**b**).

Die dritte Sonogashira-Reaktion wurde unter Anwenden der von S. Reimann *et al.* ermittelten Bedingungen der direkten Dreifachkupplung an 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) bei Verminderung der eingesetzten Alkinmenge gemäß Schema 14 durchgeführt. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung des Reaktionsfortschritts hatte ergeben, dass sich ein sehr komplexes Reaktionsgemisch gebildet hatte, welches beide Isomere (**a** und **b**) enthielt. Aufgrund der bestehenden strukturellen Gemeinsamkeiten, zeigten beide Substanzen in verschiedenen Laufsystemen, ein vergleichbares Laufverhalten auf der DC-Platte. Durch die marginalen R_f -Wert-Unterschiede und die ähnlichen physikalischen Eigenschaften beider Isomere, scheiterten die gängigen Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen, mit der Folge, dass keine der beiden Verbindungen in Reinform isoliert werden konnte.

Durch das bestehende Substitutionsmuster der dialkinylierten Verbindung **3** konnte demnach keine Selektivität für eine der beiden möglichen Kupplungspositionen induziert werden, woraus die beobachteten Probleme resultierten.

Nach diesem Befund, wurde nun versucht, ein Tetraalkinylpyridin ausgehend von Verbindung **3** zu generieren, das sich durch immerhin drei verschiedene Alkinylreste auszeichnet. Hierzu wurden die in Schema 15 dargestellten Bedingungen verwendet.



Schema 15: Synthese von unsymmetrischen 2,3,5,6-Tetraalkinylpyridin-Derivaten
2,6-Bis((4-methoxyphenyl)ethynyl)-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**4**).

Reaktionsbedingungen (i): **3** (1.0 Äq.), 4-Ethynylanisol (3.7 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (5mol%), XPhos (10mol%), CuI (5mol%), Triethylamin (0.90 mmol, 3.2 Äq.) und 3 mL 1,4-Dioxan, 80 °C, 20 h.

Mit Hilfe der beschriebenen Bedingungen konnte ein quantitativer Umsatz der Verbindung **3** zu dem angestrebten Zielprodukt **4** erreicht werden. Mit einer exzellenten Ausbeute von 99% konnten die Untersuchungen zur selektiven Kupplung am Synthesebaustein 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) abgeschlossen werden.

2.1.3 Zusammenfassung

Im Kontext der Arbeiten von S. Reimann *et al.* konnte eine neue Methode zu chemoselektiven Synthese von Mono-, Di-, und Tetraalkinylpyridinen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern auf Basis von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) in guten Ausbeuten entwickelt werden. Der Versuch, die Synthese von tetra-alkinylierten Pyridin-Derivaten mit mindestens drei verschiedenen Alkinyresten anhand eines eigens gewählten Beispiels zu demonstrieren, konnte dabei zum Erfolg geführt werden, wenngleich die Synthese eines Derivats mit vier verschiedenen Substituenten aufgrund der ausbleibenden Selektivitätsinduktion durch das bestehende Substitutionsmuster der zuvor generierten Verbindung **3** nicht möglich war.

Es entstand ein komplexes Reaktionsgemisch, das beide isomeren Trialkinylpyridine **a** und **b** enthielt. Die Isolation der einzelnen Konstitutionsisomere aus diesem Gemisch war nicht möglich. Auch wenn die Synthese einer Beispielverbindung mit vier unterschiedlichen Alkinyresten aus diesem Grund nicht möglich war, konnte das Potenzial und die Vielseitigkeit der gewählten Funktionalisierungsmethode und des Edukts **1** dennoch herausgestellt und demonstriert werden.

2.2 Buchwald-Hartwig-Reaktion

2.2.1 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindole - Einleitung

Die Bedeutung neuer Synthesebausteine und der Erforschung von Methoden, diese unter anderem mit Hilfe von Palladium-katalysierten Reaktionen zu funktionalisieren, soll anhand der folgenden Synthesen stickstoffhaltiger Heterozyklen illustriert werden.

Während β - und γ -Carbolin-Derivate in der Natur weit verbreitet sind^[86], sind entsprechende α -Carbolin-Strukturen vergleichsweise selten zu finden.^[87]

Dennoch konnte ihr Auftreten in Meeresorganismen, d. h. in Tunikaten wie *Dendrodoa grossularia* oder in der Goldseescheide *Polycarpa aurata* in Form von Grossularin-1 und -2 oder *N,N*-Didesmethylgrossularin-1 beobachtet werden (s. Abb. 6, **a-c**).^[88–90] Auch eine Bakteriumspezies der Art *Streptomyces griseoflavus* konnte als natürliche Quelle einer α -Carbolin-basierten Verbindung namens Mescengricin (s. Abb. 6, **d**) identifiziert werden.^[91]

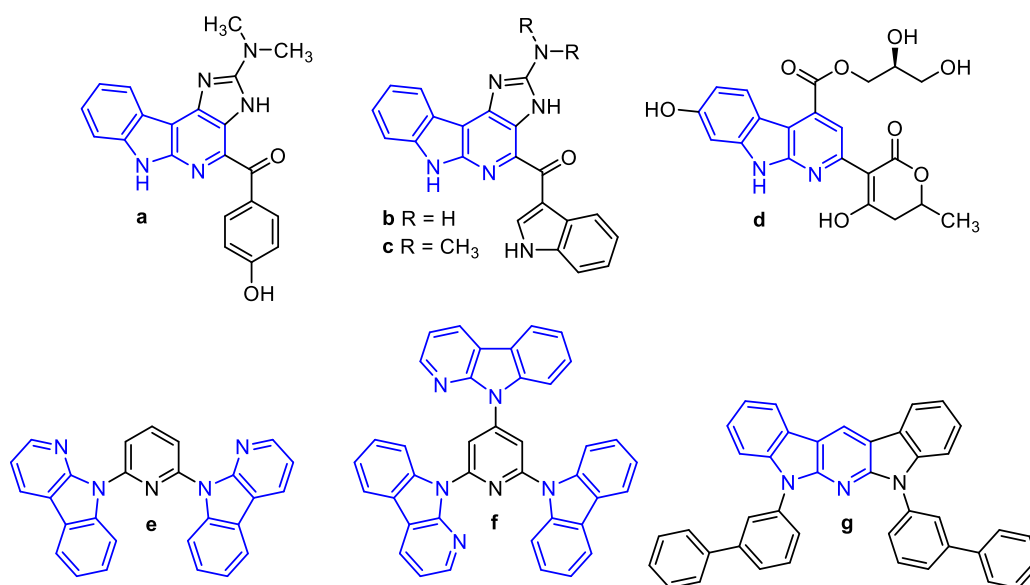


Abbildung 6: α -Carbolin-enthaltene Strukturen.

Abgebildet sind: Grossularin-2 (**a**), *N,N*-Didesmethylgrossularin-1 (**b**), Grossularin-1 (**c**), Mescengricin (**d**), 2,6-CbPy (**e**), 2,4,6-CbPy (**f**), 5,7-Di([1,1'-biphenyl]-3-yl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**g**).

Präparate, die auf diesen Molekülen basieren, finden u. a. im medizinischen Sektor Anwendung und werden dort im Kontext von Krebstherapien^[89,88] diskutiert. Auch für den Einsatz in der Behandlung der chronischen Polyarthrit^[87,90] und der Parkinson- und Alzheimerkrankheit werden sie in Betracht gezogen.^[92]

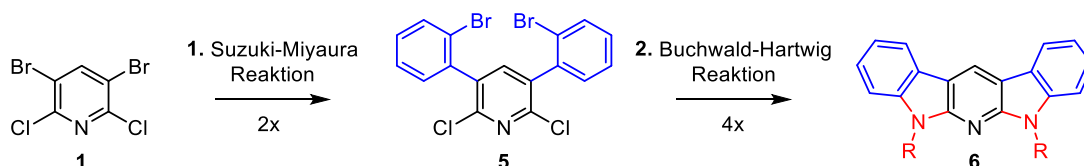
Strukturen, die α -Carbolin-Struktureinheiten enthalten, sind auch für die Materialforschung interessant. Die Verbindungen 2,6-Bis(9-*H*-pyrido[2,3-*b*]indol-9-yl)pyridin

(2,6-CbPy) und 9,9',9''-(Pyridin-2,4,6-triyl)tris-(9-*H*-pyrido[2,3-*b*]indol) (2,4,6-CbPy) stellen beispielsweise hybride, bipolare Trägerwerkstoffe von dotierten, blau phosphoreszierenden organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) dar und verbessern dort die Elektronentransporteigenschaften und erlauben dabei eine höhere maximale Stromeffizienz dieser Bauteile (s. Abb. 6, **e** und **f**).^[93] Auch 5,7-Diaryl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol-Derivate und sich daraus ableitende Verbindungen finden in OLEDs^[94,95] oder Halbleitermaterialien Einsatz^[96]. Ein Vertreter dieser Molekülklasse sei exemplarisch dargestellt (s. Abb. 6, **g**).

Die in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden von 5,7-disubstituierten 5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol-Derivaten beschränken sich im Wesentlichen auf Ullmann-Reaktionen an 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol, welches über Suzuki-Miyaura-Reaktion von 2-Nitrophenylboronsäure und 3,5-Dichlorpyridin, gefolgt von einer reduktiven Zyklisierung des intermediär gebildeten 3,5-Bis(2-nitrophenyl)pyridins zugänglich gemacht wurde^[94,95] und auf Kondensationsreaktionen von 1-Methyl-2-aminoindol mit entsprechenden Aldehyden.^[97]

Basierend auf den bisherigen Arbeiten des Arbeitskreises Langer auf dem Gebiet der Synthese von Indolopyridinderivaten^[98,99], beschäftigt sich das folgende Kapitel mit der Darstellung von 5,7-disubstituierten 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindolen^[100].

Der geplante Syntheseprozess zur Herstellung dieser Substanzen lässt sich in zwei Stufen gliedern (s. Schema 16).

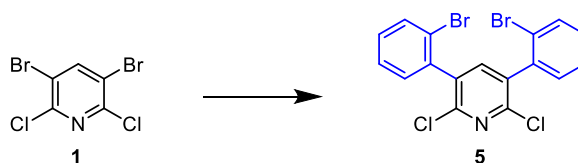


Schema 16: Strategie zur Synthese von 5,7-disubstituierten 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol-Derivaten (**6**).

Die erste Synthesestufe beinhaltet dabei die doppelte Suzuki-Miyaura-Reaktion von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) mit zwei 2-Bromphenylboronsäure-Einheiten unter Bildung von 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**). Eine hohe Chemoselektivität der Kupplung für die Kohlenstoffatome 3 und 5 des Pyridin-Gerüsts soll dabei angestrebt werden. Der Ausgangsstoff **1** kann gemäß Literatur im Gramm-Maßstab hergestellt werden.^[85] Das aus dieser Kupplungsreaktion hervorgehende Produkt **5** soll im Anschluss via vierfacher Buchwald-Hartwig-Reaktion durch Kupplung von Anilinen, Benzylaminen und aliphatischen Aminen unter Zyklisierung des Moleküls zu den korrespondierenden 5,7-disubstituierten 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindolen (**6**) umgesetzt werden.

2.2.2 Ergebnisse

Nach der Planung der Synthesestrategie, wurde der erste Syntheseschritt, die chemoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) mit im Überschuss eingesetzter 2-Bromphenylboronsäure gemäß Schema 17 untersucht. Die Optimierung dieser Reaktion beinhaltet die Variation des Katalysators, der Base, des Lösungsmittels, sowie der Parameter Temperatur und Zeit (s. Tab. 1).



Schema 17: Synthese von 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**).

Tabelle 1: Optimierungsdaten der Synthese von **5**.

Eintrag	Katalysator (5mol%)	Base (Äq.)	Lösungsmittel	ϑ / °C	t / h	Ausbeute ^[a]
1	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	K_3PO_4 (3)	Toluen	100	6	4%
2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaOH (6)	THF/ H_2O ^[b]	70	3	46%
3	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaOH (6)	THF/ H_2O ^[b]	70	6	64%
4	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaOH (6)	1,4-Dioxan/ H_2O ^[b]	100	3	59%
5	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaOH (6)	1,4-Dioxan/ H_2O ^[b]	100	6	72%

^[a]Isolierte Ausbeuten unter Verwendung von 2.4 Äq. 2-Bromphenylboronsäure,

^[b]Mischungsverhältnis 7:1.

In den ersten beiden Testreaktionen dieser Optimierung (s. Tab. 1, Eintrag 1-2) wurden gängige Reaktionsbedingungen der Suzuki-Miyaura-Reaktion untersucht. Neben $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ fand hier auch $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator Anwendung.

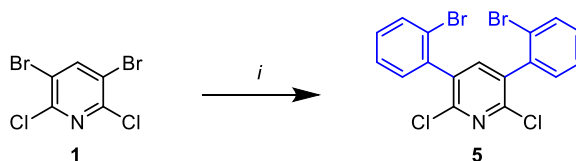
Der Katalysator $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, welcher unter den hier gewählten Bedingungen in vergleichbaren Umsetzungen bereits Aktivität zeigte^[82] und daher auch für diese Stoffumwandlung geeignet erschien, blieb mit einer Produktausbeute von 4%, weit hinter den Erwartungen zurück. In der Reaktion unter Einsatz von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ konnten hingegen bereits moderate Ausbeuten von 46% realisiert werden. Die weitere Optimierung der

Synthese von Verbindung **5** erfolgte daher ausgehend von den Bedingungen der Reaktion 2.

Der Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zeigte sowohl in Lösungsmittelsystemen auf Basis von Tetrahydrofuran (THF) als auch von 1,4-Dioxan eine zufriedenstellende Leistung. Um die Löslichkeit der Base im organischen Lösungsmittel zu erhöhen, wurde den Ansätzen ein geringer Teil Wasser hinzugefügt (Mischungsverhältnis 7:1).

Die erhöhten Reaktionstemperaturen von 100 °C, bei der Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel, ermöglichten Ausbeutesteigerungen gegenüber den analogen Umwandlungen in THF-Wasser-Medien von 13% bzw. 8% (s. Tab. 1, Eintrag 3-6).

Nach einer Reaktionszeit von 6 h konnte kein Edukt mittels DC detektiert werden und die Reaktion wurde beendet. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte das Zielprodukt **5** in Ausbeuten von 72% als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden (Tab. 1, Eintrag 6). Von einer weiteren Optimierung der Synthese dieses Ausgangsstoffes wurde daher abgesehen. Die in Schema 18 dargestellten Bedingungen wurden fortan zur Herstellung dieser Substanz genutzt.

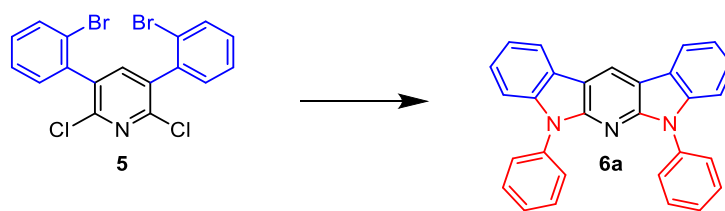


Schema 18: Synthese von 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**).

Reaktionsbedingungen (i): 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (1.0 Äq.), 2-Bromphenylboronsäure (2.4 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5mol%), NaOH (6.0 Äq.), 1,4-Dioxan/ H_2O (7:1), 100 °C, 6 h.

2.2 Buchwald-Hartwig-Reaktion

Im Anschluss an diese Optimierung wurde die vierfache Buchwald-Hartwig-Reaktion am Beispiel der Synthese des Dihydropyridodiindols **6a** ausgehend von Verbindung **5** untersucht und optimiert (s. Schema 19, Tab. 2).



Schema 19: Synthese von 5,7-Diphenyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6a**).

Tabelle 2: Optimierungsdaten der Synthese von **6a**.

Eintrag	Ligand (mol%)	Base (6 Äq.)	Lösungsmittel	<i>t</i> / °C	Ausbeute ^[a]
1	BINAP (10)	NaO ^t Bu	Toluen	10	70%
2	Dppf (10)	NaO ^t Bu	Toluen	10	75%
3	DpePhos (10)	NaO ^t Bu	Toluen	10	8%
4	HP(^t Bu) ₃ BF ₄ (20)	NaO ^t Bu	Toluen	10	19%
5	SPhos (20)	NaO ^t Bu	Toluen	10	73%
6	BINAP (10)	NaO ^t Bu	1,4-Dioxan	10	-
7	Dppf (10)	NaO ^t Bu	1,4-Dioxan	10	-
8	BINAP (10)	KHMDS	Toluen	10	57%
9	Dppf (10)	KHMDS	Toluen	10	90%
10	Dppf (10)	NaO ^t Bu	Toluen	18	84%

^[a]Isolierte Ausbeuten, erzielt unter Einsatz von Pd₂(dba)₃ (5mol%) und Anilin (3.0 Äq.) bei 100 °C.

Im Rahmen der Optimierung wurden verschiedene Katalysator-Ligand-Systeme, Basen und Lösungsmittel getestet. Die besten Ergebnisse konnten dabei in Reaktionen unter Verwendung der Liganden BINAP, Dppf und SPhos in Toluol erreicht werden. Mit Werten im Bereich von 70-75%, liegen alle Ausbeuten in derselben Größenordnung (Tab. 2, Eintrag 1, 2 und 5). Aufgrund der Tatsache, dass auch der Einsatz aliphatischer Amine geplant war, beschränkte sich die weitere Optimierung der Reaktion auf die bidentaten Ligandspezies BINAP und Dppf, da bidentate Liganden mit großen Bisswinkeln in der Lage sind, die mit der reduktiven Eliminierung konkurrierende β -Hydrid-Eliminierung zu unterdrücken.

In weiteren Optimierungsschritten wurde unter Beibehalt der übrigen Reaktionsbedingungen, Toluol durch 1,4-Dioxan ersetzt. In beiden Fällen konnte kein Produkt gebildet werden (Tab. 2, Eintrag 6 und 7).

Der Wechsel der Base von Natrium-*tert*-butanolat (NaO^tBu) zu Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) führte im Fall der Reaktion von Dppf zu einer Ausbeutesteigerung um 15% auf 90%. BINAP lieferte bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen eine Ausbeute von 57% (Tab. 2, Eintrag 8 und 9).

Nachdem die Optimierung des finalen Reaktionsschritts erfolgreich abgeschlossen werden konnte, wurde die Anwendbarkeit der ermittelten Bedingungen zur Darstellung weiterer 5,7-disubstituierter 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol-Derivate untersucht. Interessanterweise konnte sich das Potenzial von KHMDs in den Reaktionen anderer Amine mit 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) nicht bestätigen.

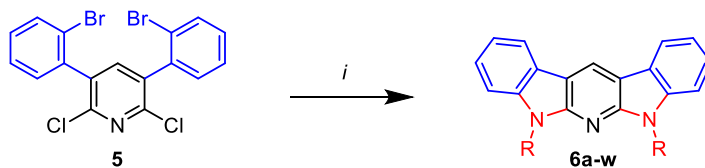
Aufgrund dieses experimentellen Befundes wurde das Optimierungsverfahren erneut aufgegriffen. In einer letzten Optimierungsreaktion (s. Tab. 2, Eintrag 10) wurde der Versuch unternommen, durch Sicherstellen der Vollständigkeit der Reaktion, die Produktausbeute unter Einsatz der Base NaO^tBu durch eine Erhöhung der Reaktionszeit von 10 h auf 18 h zu steigern. Dieses Vorgehen führte zu einer Verbesserung der Ausbeute um weitere 9% von 75% auf 84%. Diese ermittelten Reaktionsbedingungen wurden für die Synthese weiterer Dihydropyridindiindole verwendet.

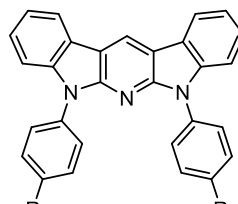
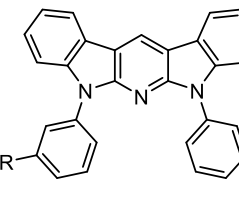
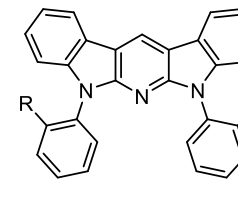
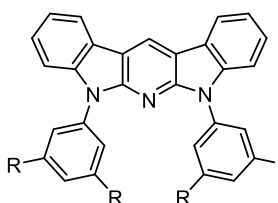
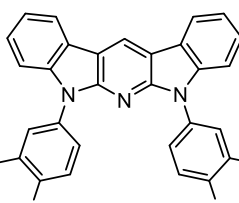
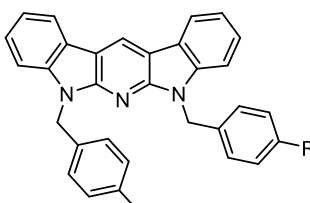
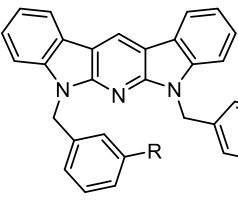
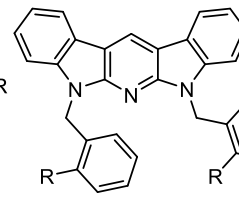
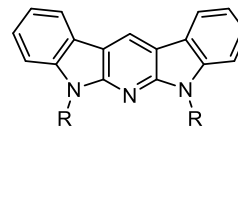
Um eine große Bandbreite möglicher Produkte zu gewährleisten, wurden sowohl Aniline und Benzylamine, als auch aliphatische Amine mit **5** umgesetzt.

In den Kupplungsreaktionen, in denen Anilin- und Benzylamin-Derivate eingesetzt wurden, wurden 3.0 Äq. des jeweiligen Amins eingesetzt (Methode A). Aufgrund der potenziellen Nebenreaktionen bei Verwendung aliphatischer Amine, wurden in diesen Reaktionen 4.0 Äq. des betreffenden Amins verwendet (Methode B). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

2.2 Buchwald-Hartwig-Reaktion

Tabelle 3: Synthese von 5,7-disubst. 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol-Derivaten **6a-w**.^[c]



		
6a) R = H 80% ^[a]	6h) R = F 82% ^[a]	6i) R = OCH ₃ Spuren ^[a]
6b) R = CH ₃ 50% ^[a]		
6c) R = OCH ₃ 84% ^[a]		
6d) R = SCH ₃ 54% ^[a]		
6e) R = Cl 74% ^[a]		
6f) R = CN - ^[a]		
6g) R = NO ₂ - ^[a]		
		
6j) R = OCH ₃ 74% ^[a]	6k) R = CH ₃ 73% ^[a]	6m) R = H 76% ^[a]
	6l) R = OCH ₃ 80% ^[a]	6n) R = CH ₃ 72% ^[a]
		6o) R = F 77% ^[a]
		
6p) R = CF ₃ 46% ^[a]	6q) R = Cl 16% ^[a]	6r) R = <i>n</i> Bu 87% ^[b]
		6s) R = <i>n</i> Pent 44% ^[b]
		6t) R = <i>n</i> Hex 91% ^[b]
		6u) R = <i>cy</i> Pent 89% ^[b]
		6v) R = (CH ₂) ₂ -C ₆ H ₅ 40% ^[b]
		6w) R = CH ₂ -CH=CH ₂ 68% ^[b]

Reaktionsbedingungen (i): 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) (1.0 Äq.), Pd₂(dba)₃ (5mol%), Dppf (10mol%), NaO^tBu (6.0 Äq.), ^[a]Methode A: Amin (3.0 Äq.) oder ^[b]Methode B: Amin (4.0 Äq.), Toluol, 100 °C, 18 h. ^[c]Produkte in Kooperation mit J. E. D. Velandia und K. Kónya synthetisiert.

Es wurden 13 Anilin-Derivate unter den optimierten Bedingungen getestet. Es hat sich gezeigt, dass die Reaktionsparameter den Einsatz von Anilinen mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten in *meta*- und/oder *para*-Stellung erlauben. Bis auf wenige Ausnahmen konnten alle Dihydropyridodiindol-Derivate (**6a-l**) in guten bzw. sehr guten Ausbeuten von 50% bis 84% hergestellt werden. Die Ausbeuten folgten dabei keinem speziellen Trend.

Der Einsatz von Anilinen mit sehr starken π -Akzeptorgruppen, wie der Nitro- oder Cyanogruppe gestaltete sich problematisch. In diesen Reaktionen konnten nur einfach zyklisierte Produktspezies detektiert und isoliert werden. Im Fall der Reaktion von *ortho*-Anisidin mit Verbindung **5** hat sich die Ausbeute aufgrund sterischer Hinderungen drastisch verringert.

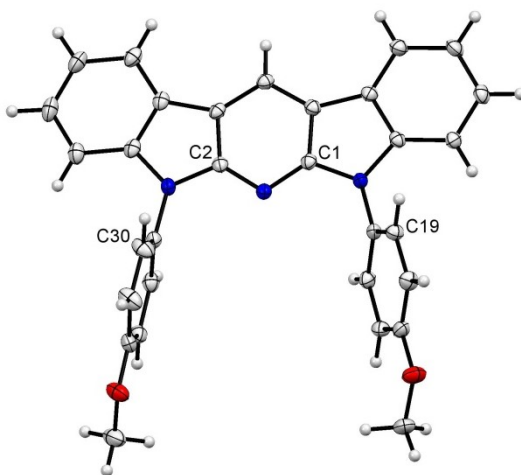


Abbildung 7: Röntgenkristallstruktur von **6c**.

Die Struktur der Substanz **6c** konnte zusätzlich durch eine Röntgenkristallstrukturmessung bestätigt werden (s. Abb. 7).

Die Darstellung lässt eine planare π -konjugierte Grundstruktur bestehend aus fünf kondensierten aromatischen Ringen erkennen, die durch zwei Stickstoff-gebundene *para*-Anisylsubstituenten gekennzeichnet ist, welche um Diederwinkel von 85.81° (C(2)-C(30)) bzw. 110.97° (C(1)-C(19)) aus der Molekülebene herausgedreht sind.

Neben Anilin-basierten Aminen wurden unter analogen Bedingungen auch diverse Benzylamine getestet. Die Ausbeuten der Produkte aus den Umsetzungen *para*-substituierter Benzylamine (**6m-o**) mit 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) liegen mit Werten von 72% bis 76% in derselben Größenordnung.

Vergleicht man die Produktausbeuten von **6o** und **6q** miteinander, so fällt auf, dass diese unter zunehmenden sterischen Anspruch des Substituenten abnehmen. Während das 4-Fluorbenzyl-Derivat **6o** noch in Ausbeuten von 77% erhalten werden konnte, war die Synthese der 2-Chlorbenzyl-substituierten Verbindung **6q** lediglich in geringen Ausbeuten von 16% möglich. Neben dem sterischen Effekt, tragen auch Nebenreaktionen, die aus den Kupplungsreaktionen unter Beteiligung des *ortho*-Chlor-Substituenten resultieren, zu der registrierten Ausbeuteverringung bei. Die Ausbeute des 3-Trifluormethylbenzyl-Derivats **6p** liegt mit einem Wert von 46% zwischen denen des 4-Fluor- und des 2-Chlorbenzyl-Derivats.

Letztlich wurden auch aliphatische und andere Amine in analogen Reaktionen eingesetzt. Aufgrund von Nebenreaktionen, welche sich in der Praxis u. a. in Form von komplexeren Reaktionsmischungen äußerten, wurden in diesen Transformationen vier Äquivalente des jeweiligenamins eingesetzt (Methode B).

Unter Anwendung der optimierten Bedingungen konnten sowohl zyklische als auch azyklische Alkylamine mit Verbindung **5** zu den Produkten **6r-u** umgesetzt werden. Dabei konnten moderate bis exzellente Ausbeuten mit Werten von 44% bis 91% realisiert werden.

Die Methode gestattet zudem den Einsatz von Allylamin und 2-Phenylethan-1-amin. Dabei konnten moderate bis gute Ausbeuten mit Werten von 40% bis 68% realisiert werden.

2.2.3 UV/Vis-Absorptions- und -Emissions-Messungen

Wie bereits dargestellt wurde, finden α -Carbolin-haltige Strukturen aufgrund ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften in OLEDs und anderen auf Halbleitermaterialien basierenden elektronischen Bauteilen Anwendung.

Aufgrund der Tatsache, dass die durch die Arbeitsgruppe Langer publizierten isomeren Dihydropyridodiindol-Derivate (s. Abb. 8, **Ref.**) fluoreszenzaktiv waren und sich durch hohe Quantenausbeuten kennzeichneten, waren auch die optischen Eigenschaften der im Rahmen dieses Projekts generierten isomeren Derivate **6a-w** von großem Interesse.

Es wurden UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsmessungen von Lösungen ausgewählter Vertreter (s. Abb. 8) in Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Acetonitril (CH_3CN) durchgeführt. Die Berechnung der Quantenausbeuten erfolgte unter Verwendung von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat als externen Standard. Die aus diesen Messungen gewonnenen Daten und Ergebnisse wurden sowohl untereinander, als auch mit der literaturbekannten isomeren Verbindung **Ref.**^[98] verglichen (s. Tab. 4, Abb. 9 und 10).

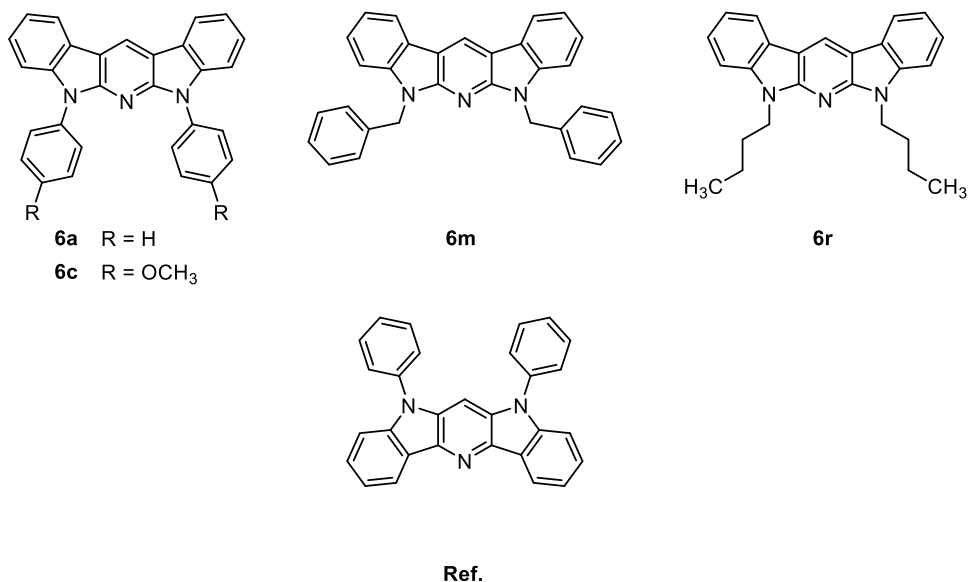


Abbildung 8: Auswahl der Verbindungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften.^[98]

Tabelle 4: Spektroskopische Daten von **6a**, **6c**, **6m** und **6r** im Vergleich zu **Ref.**.

Verb.	$\lambda_{1,\text{abs}}^{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon_{\lambda_{1,\text{abs}}^{\text{max}}}$)	$\lambda_{2,\text{abs}}^{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon_{\lambda_{2,\text{abs}}^{\text{max}}}$)	$\lambda_{3,\text{abs}}^{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon_{\lambda_{3,\text{abs}}^{\text{max}}}$)	$\lambda_{4,\text{abs}}^{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon_{\lambda_{4,\text{abs}}^{\text{max}}}$)	$\lambda_{1,\text{fluo}}^{\text{max}} / \text{nm}$	$(\phi_{\text{fluo}})^{[\text{c}]}$
6a ^[a,b]	306 (4.77)	358 (4.25)	367 (4.37)	375 (4.50)	381	0.097
6c ^[a]	307 (4.68)	358 (4.14)	367 (4.25)	376 (4.37)	391	0.114
6m ^[a]	305 (4.94)	358 (4.36)	367 (4.45)	376 (4.57)	381	0.060
6r ^[a]	306 (4.84)	360 (4.29)	369 (4.39)	378 (4.55)	382	0.069
Ref. ^[b]	290 (4.56)	310 (4.57)	379 (4.38)	-	402	0.420 ^[98]

^[a] Anregung bei $\lambda = 350 \text{ nm}$, gemessen in CH_2Cl_2 oder ^[b] Anregung bei $\lambda = 360 \text{ nm}$, gemessen in CH_3CN ^[c] berechnet unter Verwendung von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 als externer Standard ($\phi_{\text{fluo}} 0.52$).^[101]

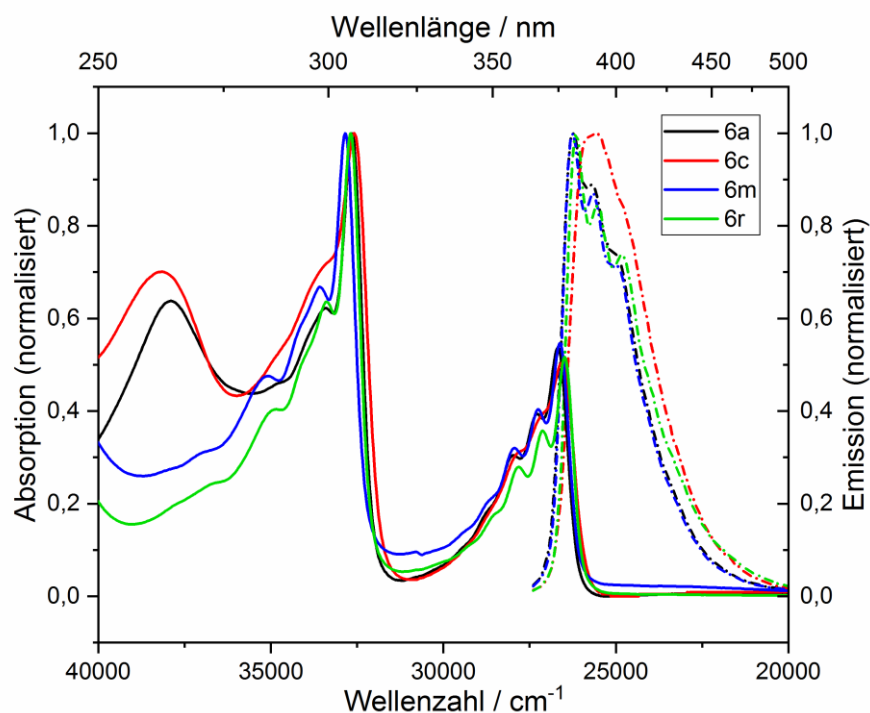


Abbildung 9: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von **6a**, **6c**, **6m** und **6r**.

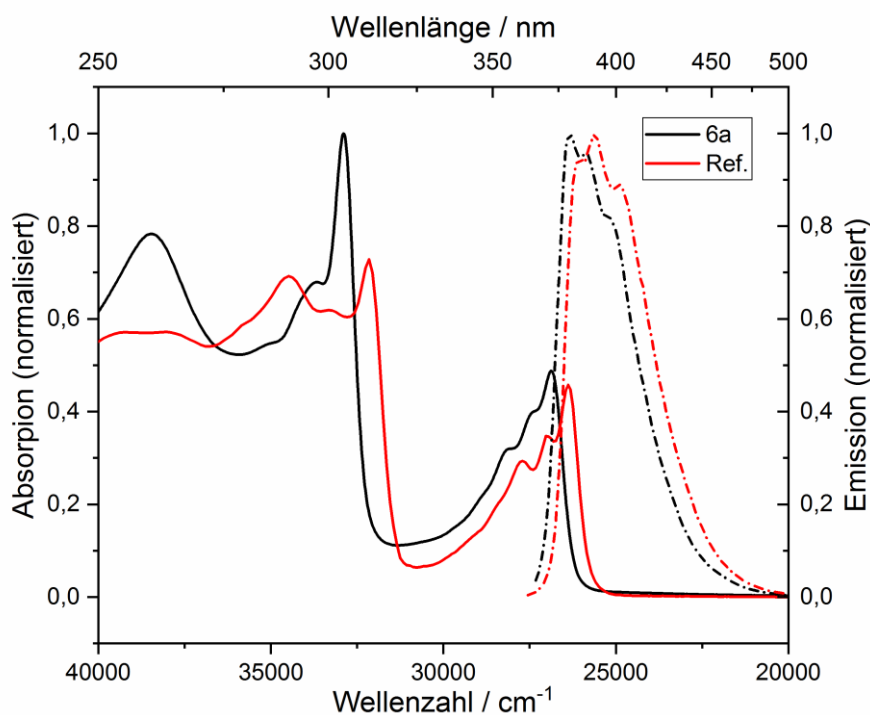


Abbildung 10: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von **6a** und **Ref.**.

Ein Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren der untersuchten Verbindungen (s. Abb. 9) zeigt, dass die Stickstoff-gebundenen Substituenten keinen signifikanten Einfluss auf die Lage und Form der jeweiligen Absorptions- bzw. Emissionsspektren ausüben. Die UV-Spektren aller Substanzen lassen im Wesentlichen zwei Banden mit Maxima um 305-307 nm und 375-378 nm erkennen. Letztere sind durch eine gewisse Feinstruktur gekennzeichnet.

Wenn auch Unterschiede zwischen der räumlichen Struktur in einem Einkristall und in Lösung bestehen, zeigen die Spektren, dass auch in Lösung die Substituenten an den Indol-Stickstoffatomen verdreht sind, was somit zu einer geringen Delokalisierung der π -Elektronen führt. Dies erklärt den nur geringen Einfluss der Substituenten auf die Absorptions- und Emissionsspektren. Nichtsdestotrotz können leichte Unterschiede festgestellt werden. So sind die Absorptions- und Emissionsbanden der Verbindung **6c** gegenüber denen der anderen Verbindungen leicht rotverschoben (ca. 10 nm im Emissionsspektrum). Beim Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren der Verbindungen **6a** und **Ref.** (s. Abb. 10) ist festzustellen, dass die Spektren von **6a** eine ähnliche Struktur und Form besitzen, wie jene, gering bathochrom verschobene, des Isomers (**Ref.**). Während die Quantenausbeuten der vermessenen Proben **6a**, **6c**, **6m** und **6r** im Bereich von 6% bis 12% liegen, wurden für die isomeren Verbindungen hingegen Quantenausbeuten von 31% (Dodecanyl-) bis 47% (3-Trifluormethylbenzyl-Derivat) bestimmt^[98]. Die Quantenausbeute scheint demnach signifikant von der Orientierung der Indoleinheiten zum Pyridin-Grundkörper abzuhängen.

2.2.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen dieses Projekts wurde der Ausgangsstoff 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) über literaturbekannte Verfahren synthetisiert und die chemoselektive doppelte Suzuki-Miyaura-Reaktion von **1** mit 2-Bromphenylboronsäure unter Bildung von 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) optimiert.

Ausgehend von Verbindung **5**, wurde die vierfache Buchwald-Hartwig-Reaktion anhand der Darstellung von 5,7-Diphenyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6a**) untersucht und optimiert.

Mit Hilfe der ermittelten optimierten Reaktionsparameter konnte eine umfangreiche Substanzbibliothek verschiedener Dihydropyridodiindol-Derivate (**6a-w**) erstellt werden. Das Spektrum der Verbindungen dieser Bibliothek beinhaltet 20 neue Derivate mit elektronenziehenden und -schiebenden funktionellen Gruppen in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (**6a-q**, **6v** und **6w**).

Erstmals konnten auch *N*-alkyl-substituierte Derivate (**6r-u**) hergestellt und berichtet werden. Lediglich Aniline mit sehr starken π -Akzeptorgruppen oder sperrigen *ortho*-Substituenten scheinen für die Reaktion ungeeignet zu sein.

Es wurden die optischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen (**6a**, **6c**, **6m** und **6r**) über UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsmessungen bestimmt. Die gewonnenen Daten wurden sowohl untereinander als auch mit denen der isomeren Verbindung **Ref.** (s. Abb. 9 und 10) verglichen.

Es hat sich gezeigt, dass die Substituenten der 5,7-Diphenyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol-Derivate nur einen marginalen Einfluss auf die Form und Lage der Absorptions- bzw. Emissionsbanden besitzen.

Anders verhält es sich mit den Quantenausbeuten. Es konnten immense Unterschiede in Abhängigkeit der Orientierung der Indoleinheiten zum Pyridin-Grundgerüst festgestellt werden. Die bestimmten Quantenausbeuten der untersuchten Verbindungen **6a**, **6c**, **6m** und **6r** liegen jedoch alle weit unterhalb der isomeren Verbindungen **Ref.**.

2.3 Alkynyl-Carbonyl-Metathese (ACM)

2.3.1 Benzo[*f*]chinolin-5-yl(phenyl)methanone-Einleitung

Die Synthese neuartiger Pyridin-basierter heterozyklischer Systeme lässt sich neben Buchwald-Hartwig-Reaktionen auch über intramolekulare Alkynyl-Carbonyl-Metathese-Reaktionen (ACM) aus entsprechenden Vorläufersubstanzen bewerkstelligen. Während die Synthese neuartiger stickstoffhaltiger Heterozyklen über ACM-Reaktionen unter Verwendung von Lewis-Säuren und anderer Agentien wie $\text{AuCl}_3/\text{AgSbF}_6$ ^[67,70], FeCl_3 ^[102], CuSO_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Triflate der Elemente Magnesium, Zinn, Zink und Indium, sowie TiCl_4 ^[103] bereits gängiger Praxis entspricht, sind Synthesebeispiele unter Verwendung von Brønsted-Säuren wie Trifluoressigsäure^[64,104,105] oder Trifluormethan-sulfonsäure bzw. -sulfonimid^[68] vergleichsweise selten in der Literatur zu finden.

Voraussetzung für derartige Transformationen ist, dass die zugrundeliegenden Edukte sowohl eine Carbonyl-Gruppe, als auch eine Dreifachbindung in einem räumlichen Abstand zueinander aufweisen, der eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung unter Zyklisierung des Moleküls erlaubt (s. Kapitel 1.2.5).

Gemäß der jüngsten Arbeit von S. Parpart *et al.*, welche die Synthese unsymmetrischer Aza-Ullazin-Derivate via säurevermittelter ACM-Reaktionen thematisiert, lassen sich derartige Ausgangsstoffe durch Acetylierung entsprechender Vorläufersubstanzen *in-situ* herstellen und nutzbar machen. Besonders elegant der gewählten Methode war, dass die Acetylierung und Zyklisierung des Moleküls konsekutiv in nur einem Ansatz ablief. Im Zuge der Acetylierung des Pyrrolrings des Edukts wurde zunehmend Trifluoressigsäure generiert, welche ihrerseits die ACM-Reaktion unter Bildung besagter Aza-Ullazin-Derivate bewirkte.^[105]

Diese aus dem Jahr 2018 stammende Publikation kennzeichnet den Startpunkt für das folgende Projekt, welches die Darstellung von Benzo[*f*]chinolin-5-yl(phenyl)methanon (**10a**) und verwandten Verbindungen wie z. B. Phenyl(thieno[3,2-*f*]chinolin-5-yl)-methanon (**10s**) via ACM-Reaktionen beinhaltet.

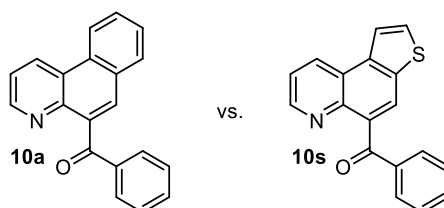


Abbildung 11: Strukturvergleich **10a** und **10s**.

Die Motivation, sich mit der Synthese von Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivaten zu befassen, gründet sich unter anderem auf die den Benzo[f]chinolinen inhärenten interessanten Eigenschaften.

In der Literatur sind beispielsweise Kupfer-Komplexe beschrieben, deren Liganden Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon als Strukturelement enthalten und die Einsatz in organischen Elektrolumineszenz-Bauteilen finden.^[106] Auf dem Gebiet der Materialwissenschaften werden Substanzen, die auf Benzo[f]chinolin basieren auch als Stickstoff-dotierte heterogene Katalysatoren in Sauerstoff-Reduktionsreaktionen eingesetzt.^[107] Im medizinischen Sektor finden sich wiederum potenzielle Anwendungen in der Therapie von chronisch obstruktiven Lungenerkrankungen und von Mukoviszidose.^[108]

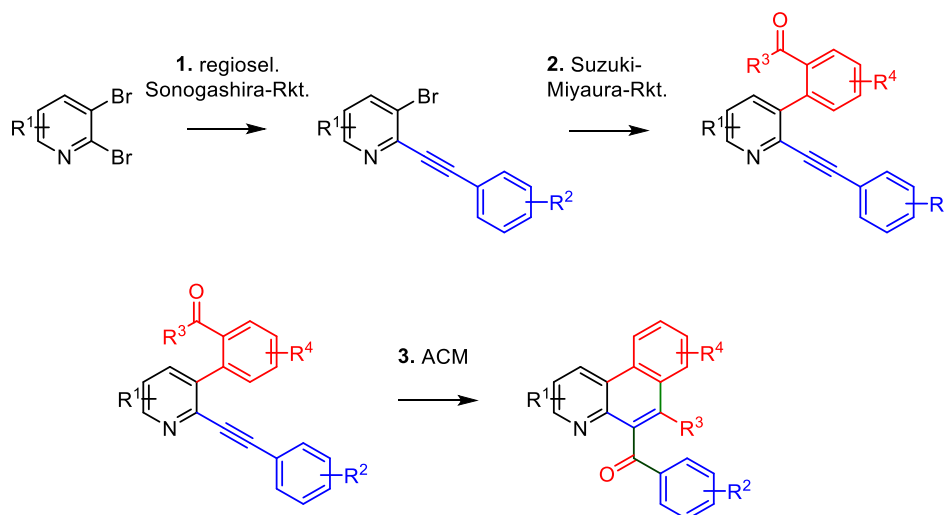
Auch die Limitierung der in der Literatur beschriebenen Darstellungsverfahren dieser Substanzen und die Bereitstellung neuer Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese Pyridin-basierter Heterozyklen via Brønsted-säurevermittelter ACM-Reaktionen sind als Gründe für die Entwicklung des nachfolgend präsentierten Projekts anzuführen.

Die in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden von Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon oder verwandter Moleküle, beschränken sich auf Verfahren auf der Basis Rhodium-Chelatkomplex-assistierter C-O-Bindungs-aktivierung inaktivierter Ester^[109,110] und auf photoinduzierte Tandemreaktionen von Isochinolin-1,3,4-trionen mit Azaaryl-substituierten Acetylenen.^[111] Die Verbindung Phenyl(thieno[3,2-f]chinolin-5-yl)methanon und sich aus dieser Stammverbindung ableitende Substanzen sind in der Literatur jedoch nicht beschrieben. Die Darstellung und Erforschung dieser Substanzen bietet daher ihren eigenen Reiz.

Die Variation des Substitutionsmusters der Benzo[f]chinolin-Grundstruktur nach dem Prinzip der C-O-Bindungsaktivierung durch den Einsatz von Rhodium(I)-Komplexen, ist an die kommerzielle und synthetische Verfügbarkeit entsprechender Ester gekoppelt und durch diese letztlich limitiert.^[109,110]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen hingegen Substanzen mit bis zu vier verschiedenen Substituenten erzeugt werden. Die große Vielfalt kommerziell erhältlicher Boronsäuren, Alkine und 2,3-Dibrompyridin-Derivate, ermöglicht dabei die Realisierung eines sehr komplexen und diversen Spektrums potenzieller Produkte.

Zur Darstellung von Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivaten und verwandten Verbindungen wurde ein dreistufiger Syntheseprozess entwickelt, der eine Kombination von Palladium-katalysierten Sonogashira- und Suzuki-Miyaura-Reaktionen mit Brønsted-säurevermittelten ACM-Reaktionen darstellt (s. Schema 20).



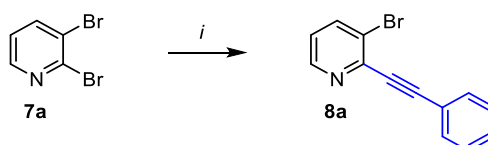
Schema 20: Strategie zur Synthese von Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivaten.

In einem ersten Syntheseschritt sollen zunächst Sonogashira-Kupplungen unter regioselektiver Einfuhr eines Alkynylsubstituenten in die elektronenärmere 2-Position des jeweils zugrundeliegenden 2,3-Dibrompyridins angestrebt werden. Die auf diese Weise gebildeten 2-Alkynyl-3-brompyridin-Intermediate sollen nachfolgend in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen mit verschiedenen 2-Carbonylarylboronsäuren zu den korrespondierenden Aldehyden bzw. Ketonen umgesetzt werden.

Die Zyklisierung der aus diesen Reaktionen resultierenden Ausgangsstoffe zu den jeweiligen Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivaten, soll über Brønsted-säurevermittelte ACM-Reaktion entsprechend des beschriebenen Reaktionsmechanismus (s. Kapitel 1.2.5) erfolgen.

2.3.2 Ergebnisse

Nach der Planung der Synthesestrategie, wurde zunächst die regioselektive Sonogashira-Reaktion in den Fokus der Betrachtung gestellt. In einer ersten Testreaktion von 2,3-Dibrompyridin (**7a**) mit Phenylacetylen unter Verwendung des Katalysators $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Gegenwart des Cokatalysators Kupfer(I)-iodid in Diisopropylamin bei 30 °C, konnte die Darstellung des Zielmoleküls 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**) bereits nach einer Reaktionszeit von 45 min in Ausbeuten von 94% erfolgen (s. Schema 21). Aufgrund der exzellenten Selektivität und Ausbeute der Reaktion, wurde von einer weiteren Optimierung dieses Reaktionsschrittes abgesehen.



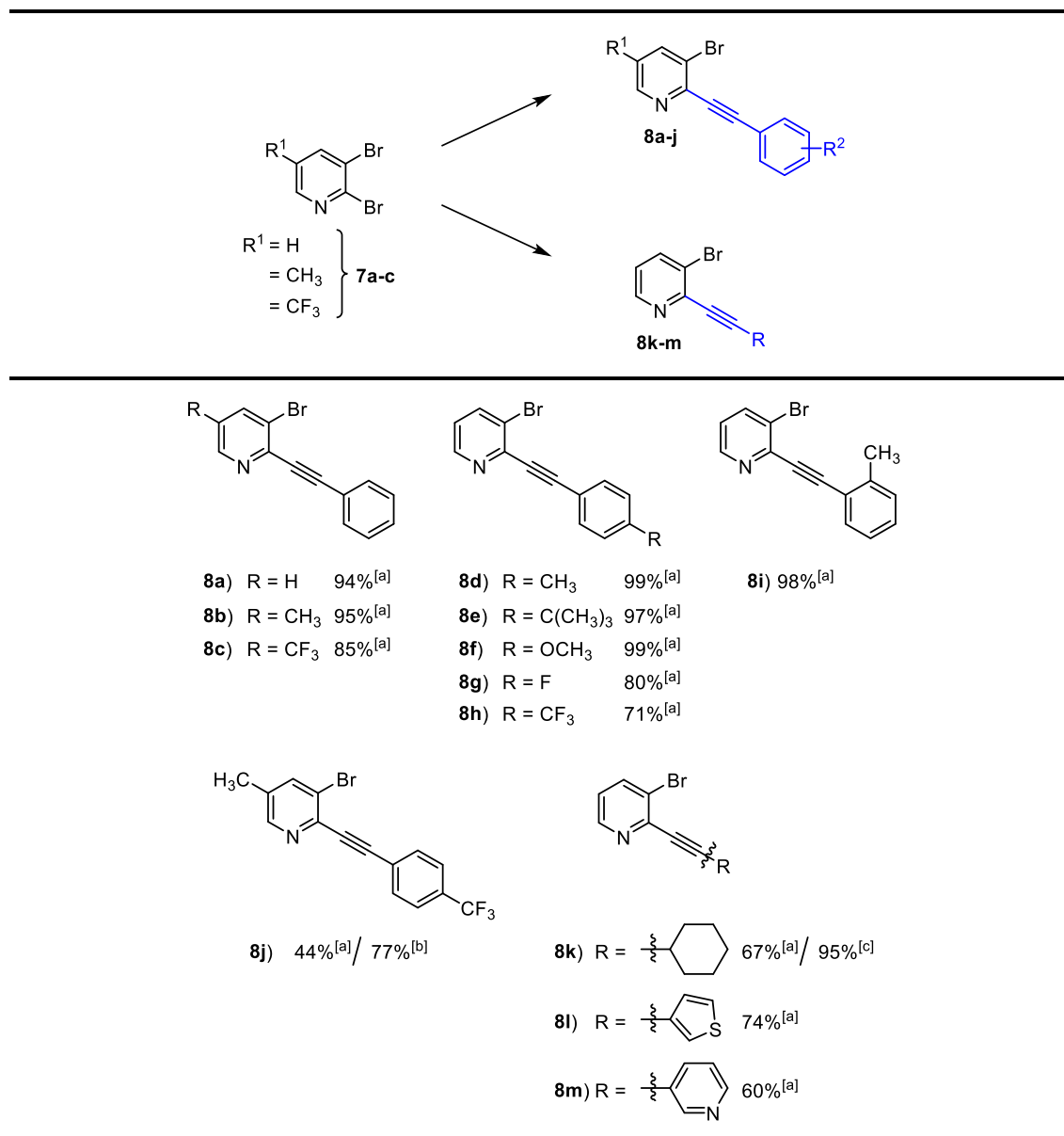
Schema 21: Synthese von 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**).

Reaktionsbedingungen (i): 2,3-Dibrompyridin (1.0 Äq.), Phenylacetylen (1.2 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5mol%), CuI (5mol%), Diisopropylamin, 30 °C, 45 min.

Um das Anwendungsspektrum der Kupplungsreaktion, und letztendlich der gesamten Synthesemethode, zu ermitteln, wurden Kupplungsreaktionen sowohl zwischen unterschiedlich substituierten 2,3-Dibrompyridinen (**7b** und **7c**) mit Phenylacetylen als auch zwischen **7a** mit verschiedenen substituierten Phenylacetylenen, sowie aliphatischen und heterozyklischen Alkinen durchgeführt. Die aus diesen Umsetzungen resultierenden Substanzen (**8a-m**) sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt (s. Tab. 5).

Zunächst wurden Kupplungen zwischen verschiedenen substituierten 2,3-Dibrompyridinen und Phenylacetylen bzw. 4-Trifluormethylphenylacetylen unter Bildung der Produkte **8b**, **8c** und **8j** realisiert und untersucht. Getestet wurden 5-Methyl- und 5-Trifluormethylpyridin (**7b** und **7c**).

Es hat sich gezeigt, dass die zuvor ermittelten Reaktionsparameter sowohl auf die Umsetzungen von 2,3-Dibrom-5-methyl- (**7b**) und 2,3-Dibrom-5-trifluormethylpyridin (**7c**) mit Phenylacetylen, als auch die Reaktion von **7b** mit 4-Trifluormethylphenyl-acetylen übertragbar sind. Die Ausbeuten der Umsetzungen mit Phenylacetylen als Kupplungspartner lagen mit Werten von 85% bis 95% im selben Größenordnungsbereich wie jene der Synthese der Referenz **8a** mit 94%.

Tabelle 5: Synthese von 2-Alkynyl-3-brompyridin-Derivaten **8a-m**.

Reaktionsbedingungen (i): 2,3-Dibrompyridin-Derivat (**7a-c**) (1.0 Äq.), Alkin (1.2 Äq.), $Pd(PPh_3)_4$ (5mol%), CuI (5mol%), Diisopropylamin, ^[a]30 °C, 45 min oder ^[b]30 °C, 2 h oder ^[c]0.9 Äq. Alkin, RT, 30 min.

Die Synthese von 3-Brom-5-methyl-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**8j**) konnte zunächst lediglich in Ausbeuten von 44% erfolgen. Eine mögliche Erklärung für diesen experimentellen Befund, kann in dem starken negativen induktiven Effekt der Trifluormethylgruppe am Arylring des Acetylens gesehen werden.

Dieser elektronenziehende Effekt bewirkt eine Herabsetzung der Nukleophilie des Acetylens und damit eine geringere Reaktivität dieses im Transmetallierungsschritt der gewünschten Kupplung (s. Kapitel 1.2.2).

Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 2 h konnte dieser Effekt jedoch kompensiert werden. Es konnte eine Ausbeutesteigerung um 33% erreicht werden,

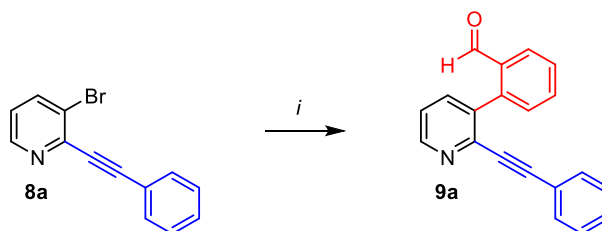
sodass die gewünschte Zielverbindung nun in guten Ausbeuten von 77% erhalten werden konnte.

In weiteren Reaktionen wurde 2,3-Dibrompyridin (**7a**) mit verschiedenen elektronenreichen und elektronenarmen *para*-substituierten Arylacetylenen zur Reaktion gebracht. Es konnte beobachtet werden, dass in Reaktionen, in denen elektronenreiche Arylacetylene verwendet wurden, ein nahezu quantitativer Umsatz von **7a** unter exzellenter Selektivität zu den entsprechenden 2-Alkynyl-3-brompyridinen **8d-f** erfolgte. Mit Werten von 97% bis 99% konnten hier die Ausbeuten gegenüber der des 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridins **8a** mit 94% sogar noch gesteigert werden. Die Erklärung für diesen experimentellen Befund leitet sich in analoger Erklärung aus der Tatsache ab, dass elektronenreiche Alkine eine gesteigerte Nukleophilie in der Transmetallierung besitzen (s. Kapitel 1.2.2). Elektronenarme Alkine zeigen im Umkehrschluss eine geringere Reaktivität in dieser Teilreaktion des Katalysezyklus, was sich auch in den Produktausbeuten manifestiert. Demnach sind die Ausbeuten für die Produkte **8g** und **8h** aus den Reaktionen von 4-Fluor- und 4-Trifluorphenylacetylen mit **7a** mit Werten von 80% bzw. 71% gegenüber der von **8a** verringert. Da der elektronenziehende Effekt der Trifluormethylgruppe stärker ausgeprägt ist, als jener der funktionellen Gruppe Fluor, sind die Ausbeuten hier um weitere 9% verringert. Um den sterischen Einfluss des Substituenten am Alkin auf die Kupplung zu untersuchen, wurde das sterisch anspruchsvollere 2-Methylphenylacetylen unter analogen Bedingungen getestet. Auch in diesem Fall konnte ein nahezu quantitativer Umsatz des 2,3-Dibrompyridins (**7a**) zur Zielverbindung **8i** erfolgen. Der Effekt der Stellung der Methylgruppe am Arylring des Acetylens schien demnach in diesem Syntheseschritt keinen signifikanten Einfluss auf das Kupplungsergebnis zu haben. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 98% erhalten werden.

Werden elektronenreiche aliphatische Alkine wie Cyclohexylacetylen verwendet, können ebenfalls gute Ausbeuten mit Werten von 67% erzielt werden. An dieser Stelle sei allerdings erwähnt, dass in dieser Reaktion auch das Auftreten des zweifachgekuppelten Produkts, 2,3-Bis(cyclohexylethynyl)pyridin, beobachtet werden konnte. Aufgrund eines vergleichbaren Laufverhaltens beider Substanzen während der säulenchromatographischen Trennung des Reaktionsgemischs, sind die Ausbeuten des Zielprodukts **8k** gegenüber denen der Kupplungen unter Verwendung von Phenylacetylenen reduziert. Um einer Überalkynylierung vorzubeugen, wurde Cyclohexylacetylen in einer zweiten Reaktion unterstöchiometrisch (0.9 Äq.) eingesetzt. Die bei Raumtemperatur durchgeführte Reaktion, ermöglichte Produktausbeuten von 95%. Die Ausbeuteberechnung bezieht sich an dieser Stelle auf die limitierenden Reaktanden, das Amin.

Die Reaktionsbedingungen gestatten zudem die Verwendung heterozyklischer Alkine wie 3-Ethynylthiophen oder 3-Ethynylpyridin und ermöglichen gute Ausbeuten von 74% bzw. 60%.

Nachdem mit hervorragender Regioselektivität insgesamt 13 Sonogashira Reaktionen mit ausnahmslos guten bis exzellenten Produktausbeuten von 60% bis 99% realisiert werden konnten, wurde der zweite Syntheseschritt, die Suzuki-Miyaura-Reaktion, anhand der Darstellung von 2-(2-Phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9a**) untersucht (s. Schema 22).



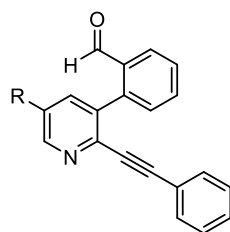
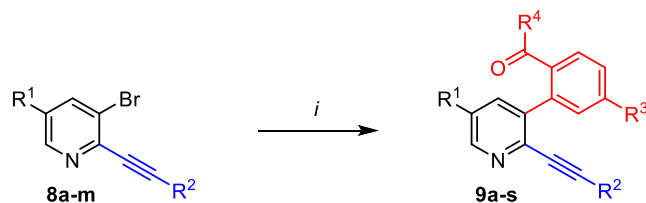
Schema 22: Synthese von 2-(2-Phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9a**).

Reaktionsbedingungen (i): 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**) (1.0 Äq.), 2-Formylphenylboronsäure (1.5 Äq.), Pd(OAc)₂ (5mol%), SPhos (10mol%), K₃PO₄ (2.0 Äq.), Toluol, 100 °C, 22 h.

In einer ersten Testreaktion von 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**) mit 2-Formylphenylboronsäure unter Verwendung eines Katalysator-Ligand-Systems bestehend aus Palladium(II)-acetat und SPhos in Gegenwart der Base Kaliumphosphat in Toluol bei 100 °C, konnte der Benzaldehyd **9a** nach einer Reaktionszeit von 22 h in Ausbeuten von bis zu 96% erhalten werden. Aufgrund des überzeugenden Ergebnisses dieser Reaktion, wurde abermals von einer weiteren Optimierung der Parameter abgesehen. Die ermittelten Reaktionsbedingungen wurden für die Synthesen weiterer Aldehyde und Ketone verwendet. Die aus den Umsetzungen der 2-Alkynyl-3-brompyridine **8a-m** mit diversen 2-Carbonylarylboronsäuren hervorgegangen Produkte **9a-s** wurden in Tabelle 6 dargestellt.

2.3 Alkynyl-Carbonyl-Metathese (ACM)

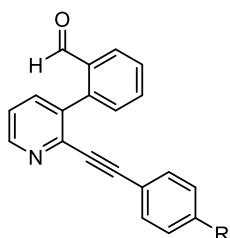
Tabelle 6: Synthese von 2-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd-Derivaten **9a-s**.



9a) R = H 96%

9b) R = CH₃ 81%

9c) R = CF₃ 69%



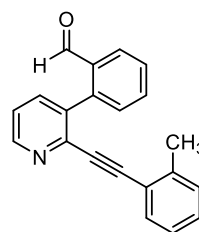
9d) R = CH₃ 77%

9e) R = C(CH₃)₃ 80%

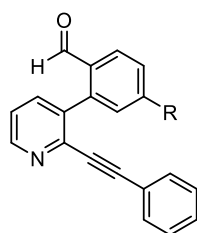
9f) R = OCH₃ 80%

9g) R = F 74%

9h) R = CF₃ 79%



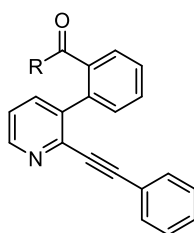
9i) 88%



9j) R = CH₃ 97%

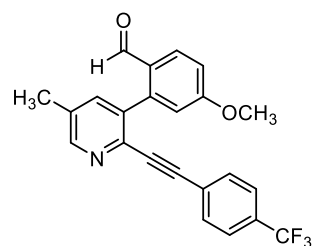
9k) R = OCH₃ 93%

9l) R = F 58%

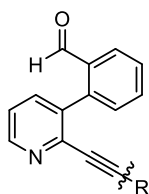


9m) R = CH₃ 60%

9n) R = C₆H₅ 69%



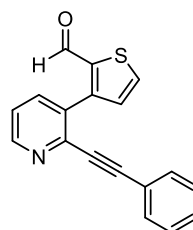
9o) 74%



9p) R = 59%

9q) R = 71%

9r) R = 70%



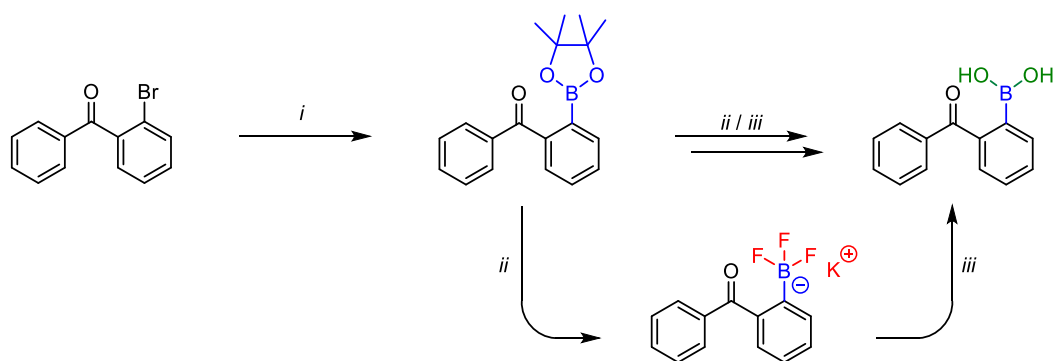
9s) 45%

Reaktionsbedingungen (i): 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a-m**) (1.0 Äq.), 2-Carbonyl-arylboronsäure (1.5 Äq.), Pd(OAc)₂ (5mol%), SPhos (10mol%), K₃PO₄ (2.0 Äq.), Toluol, 100 °C, 22 h.

Die Produkte **9b** und **9c**, die aus den Kupplungsreaktionen der 5-substituierten 3-Brom-2-phenylethynylpyridine **8b** und **8c** mit 2-Formylboronsäure resultieren, lassen einen gewissen Trend hinsichtlich ihrer Ausbeute erkennen. Mit zunehmendem sterischen Anspruch, d. h. Raumbedarf des Substituenten in 5-Position des Pyridinrings, nimmt die Ausbeute der Kupplungsprodukte vom unsubstituierten Pyridin zum sterisch anspruchsvolleren CF₃-Derivat von 96% zu 69% hin ab. Nichtsdestotrotz sind die Ausbeuten insgesamt gesehen als gut bis sehr gut zu bewerten.

Neben den 5-substituierten 3-Brom-2-phenylethynylpyridin-Derivaten **9b** und **9c** wurden auch die unsubstituierten Spezies **8d-i** mit 2-Formylphenylboronsäure zu den korrespondierenden Benzaldehyden (**9d-i**) umgesetzt. Dabei konnten alle sechs Derivate mit Erfolg in guten bis sehr guten Ausbeuten von 74% bis 88% synthetisiert werden. Ein Ausbeute-Trend ließ sich hier allerdings nicht feststellen.

Es hat sich gezeigt, dass die Reaktionsparameter sowohl elektronenschiebende (**9d-f**) als auch -ziehende Substituenten (**9g** und **9h**) am Arylring des Alkinrestes, sowie sterisch anspruchsvollere *ortho*-Substituenten (**9i**) toleriert. Um zu prüfen, ob die in der Testreaktion ermittelten Reaktionsparameter in analogen Transformationen auch den Einsatz anderer 2-Carbonylarylboronsäuren erlauben, wurden weitere Suzuki-Miyaura-Reaktionen durchgeführt. In besagten Stoffumwandlungen wurden *ortho*-Carbonyl-arylboronsäuren eingesetzt, welche durch unterschiedliche Substituenten sowohl am Carbonyl-Kohlenstoffatom, als auch am Phenylring gekennzeichnet waren. Während der Großteil der im Rahmen dieser Reaktionen verwendeten Boronsäuren kommerziell erhältlich war, musste die (2-Benzoylphenyl)boronsäure entsprechend der Literatur über mehrere Synthesestufen hergestellt werden (s. Schema 23).^[112] Die Boronsäure konnte dabei als farbloser Feststoff mit einer Gesamtausbeute von 55% erhalten werden.



Schema 23: Literaturdarstellung von (2-Benzoylphenyl)boronsäure.^[112]

Reaktionsbedingungen (i): (2-Bromphenyl)(phenyl)methanon (1.0 Äq.), Bis(pinacolato)diboron (1.2 Äq.), KOAc (3.0 Äq.), Pd(Dppf)Cl₂ (5mol%), THF, 65 °C, 18 h; (ii): Phenyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (1.0 Äq.), KHF₂ (5.5 Äq.), CH₃OH/THF, RT, 15 min; (iii): Kalium(2-benzoylphenyl)trifluoroborat (1.0 Äq.), LiOH·H₂O (3.5 Äq.), CH₃CN/H₂O, RT, 24 h.

Mit der Bereitstellung der erforderlichen Boronsäuren, konnten die geplanten Kupplungsreaktionen auf Basis von 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**) und 3-Brom-5-methyl-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**8j**) durchgeführt werden. In diesem Kontext wurden sechs verschiedene 3-(2-Carbonylphenyl)-2-phenylethynylpyridin-Derivate **9j-o** hergestellt und miteinander verglichen.

Beim Vergleich der Produktausbeuten der 4-substituierten Benzaldehyde **9j-l** lässt sich feststellen, dass die Ausbeuten der Derivate mit elektronenschiebenden funktionellen Gruppen **9j** und **9k** und die der Referenz **9a** mit Werten zwischen 93% bis 97% in derselben Größenordnung liegen. Die Synthese des Fluor-enthaltenen Derivats **9l** konnte hingegen lediglich in Ausbeuten von 58% erfolgen. Als Erklärung für die registrierte Abweichung kann der Elektronenzug des Fluorsubstituenten und die damit einhergehende Verringerung der Nukleophilie der 5-Fluor-(2-formylphenyl)boronsäure gegenüber den anderen Boronsäuren angebracht werden.

Die Ausbeuten für die Produkte **9m** und **9n**, resultierend aus den Umsetzungen **8a** mit (2-Acetylphenyl)- und (2-Benzoylphenyl)boronsäure, sind mit guten Werten von 60% und 69% miteinander vergleichbar. Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des Methyl- bzw. des Phenylsubstituenten am Carbonyl-Kohlenstoffatom gegenüber dem von Wasserstoff sind die Ausbeuten bezogen auf die des Benzaldehyds **9a** um 36% bzw. 27% verringert.

Die Synthese der Verbindung **9o** ausgehend von 3-Brom-5-methyl-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**8j**) und (2-Formyl-5-methoxyphenyl)boronsäure erfolgte in guten Ausbeuten von 74%. Mit der Erzeugung dieser Verbindung konnte gezeigt werden, dass sich mit dem gewählten Verfahren Verbindungen herstellen lassen, die vier verschiedene Substituenten ($R^1 \neq R^2 \neq R^3 \neq R^4$) aufweisen.

Diese Tatsache untermauert zum einen die große Toleranz der gewählten Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen und bestätigt damit zum anderen das herausragende Potenzial der gewählten Methodik. Vergleicht man die Reaktionen miteinander, in denen jeweils (2-Formyl-5-methoxyphenyl)boronsäure gekuppelt wurde, ist festzustellen, dass die Ausbeuten des Produkts **9o** mit 74% hinter jenen von **9k** mit 93% zurückliegen. Diese Ausbeuteverringerung kann vermutlich auf sterische Effekte zurückgeführt werden.

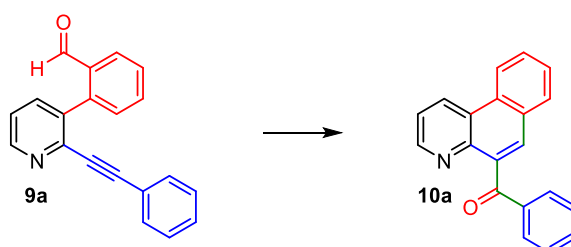
Neben den bereits erwähnten Kupplungsreaktionen wurden auch die Umwandlungen von 3-Brom-2-(cyclohexylethynyl)- (**8k**), 3-Brom-2-(thiophen-3-ylethynyl)- (**8l**) und 3-Brom-2-(pyridin-3-ylethynyl)pyridin (**8m**) zu den korrespondierenden Benzaldehyden **9p-r** unter Einsatz von 2-Formylphenylboronsäure vorgenommen.

Vergleicht man die Ausbeuten der 2-(2-(Arylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd-Derivate **9d-i** mit Werten von 71% bis 88% mit denen von (Cyclohexylethynyl)pyridin-3-yl)-benzaldehyd **9p**, ist festzustellen, dass diese mit 59% vergleichsweise niedrig ist.

Bei der Reaktionskontrolle der Synthese dieses Benzaldehyds mittels DC, konnte neben dem Zielprodukt auch das Auftreten diverser anderer Nebenprodukte beobachtet werden. Aufgrund der Komplexität der Reaktionsmischung, konnten diese allerdings nicht in Reinform isoliert und daher auch nicht weiter charakterisiert werden. Offensichtlich kam es bei dieser Umsetzung zu unerwünschten Nebenreaktionen, welche die geringere Ausbeute bewirkt haben. Dieser Befund blieb bei den anderen Suzuki-Reaktionen aus.

Auch Derivate mit heterozyklischen Alkynylresten (**9q** und **9r**) ließen sich problemlos in guten Ausbeuten von 71% bzw. 70% herstellen, was die Produktvielfalt der möglichen Folgeprodukte immens erhöht.

Neben carbozyklischen Boronsäuren kam in einer abschließenden Reaktion auch die heterozyklische (2-Formylthiophen-3-yl)boronsäure zum Einsatz. Die getesteten Reaktionsparameter scheinen auch die Anwendung heterozyklischer Boronsäuren zu erlauben. Allerdings sind die Ausbeuten des Produkts **9s** mit 45% lediglich als moderat einzustufen. Eine mögliche Erklärung für diesen experimentellen Befund kann in der Instabilität der verwendeten Boronsäure gegenüber hohen Temperaturen liegen (Lagertemperatur: -18 °C). Nichtsdestotrotz zeigt dieses Beispiel, dass selbst anspruchsvolle Boronsäuren mit dieser Methode erfolgreich gekuppelt werden können. Nachdem mit Erfolg 19 Aldehyde und Ketone mit Hilfe der Suzuki-Miyaura-Reaktion generiert werden konnten, wurde der letzte Syntheseschritt, die säurevermittelte Alkynyl-Carbonyl-Metathese, anhand der Darstellung von Benzo[*f*]chinolin-5-yl(phenyl)methanon (**10a**) untersucht und optimiert (s. Tab. 7, Schema 24).



Schema 24: Synthese von Benzo[*f*]chinolin-5-yl(phenyl)methanon (**10a**).

2.3 Alkynyl-Carbonyl-Metathese (ACM)

Tabelle 7: Optimierungsdaten der Synthese von **10a**.

Eintrag	Brønsted-Säure (15 Äq.)	Lösungsmittel	ϑ / °C	t / h	Ausbeute ^[a]
1	TFA	1,2-Dichlorbenzen	160	1	81%
2	MSA	1,2-Dichlorbenzen	160	1	77%
3	TFA	Xylen	130	1	77%
4	MSA	Xylen	130	1	75%
5	<i>p</i> TSA·H ₂ O	Xylen	130	1	77%
6	<i>p</i> TSA·H ₂ O	Toluen	100	1	72%

^[a] Isolierte Ausbeuten.

Zunächst wurden die von S. Parpart *et al.* publizierten Reaktionsbedingungen^[105] (s. Tab. 7, Eintrag 1) getestet. Die Zielverbindung **10a** konnte dabei in sehr guten Ausbeuten von 81% erhalten werden. Es folgte ein Optimierungsprozess, welcher die Variation der Brønsted-Säure, der Temperatur und des Lösungsmittels umfasste. Im Zuge dieses Verfahrens stellte sich heraus, dass die Verwendung von Methansulfonsäure (MSA) als Zyklisierungsmediator ebenfalls geeignet ist. Mit einer Ausbeute von 77% ist das Ergebnis mit der ersten Testreaktion vergleichbar (s. Tab. 7, Eintrag 2). Bei der Überprüfung der Vollständigkeit der Reaktion mittels DC, konnte in dieser Reaktion neben dem Produkt-Spot ein weiterer stärker fluoreszierender Spot auf der DC-Platte beobachtet werden. Vermutlich handelte es sich hierbei um das Zyклоisomerisierungsprodukt. Die Zyклоisomerisierung stellt eine Konkurrenzreaktion zur ACM-Reaktion dar und beinhaltet den elektrophilen Angriff des sich bildenden Vinyl-Kations auf den Phenylring des Benzaldehyds (s. Kapitel 1.2.4).

Das Auftreten dieser Nebenreaktion konnte nur unter diesen Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Dieser Befund könnte in der höheren Säurestärke der MSA ($pK_s = -1.9$)^[113,114] gegenüber Trifluoressigsäure (TFA, $pK_s = 0.23$)^[115] begründet liegen. Die angegebenen pK_s -Werte beziehen sich dabei auf das Medium Wasser. Aufgrund des Auftretens von Nebenprodukten und der zu hohen Siedetemperatur, bzw. des vergleichbar geringen Dampfdrucks von 1,2-Dichlorbenzen und den damit einhergehenden Problemen in der Aufarbeitung der Reaktion, wurde Xylen als Lösungsmittel und damit verbundene Arbeitstemperaturen getestet. Neben TFA und MSA kamen in diesen Reaktionen auch *para*-Toluensulfonsäure (*p*TSA, $pK_s = -2.8$)^[114] in Form des Monohydrats (*p*TSA·H₂O) zum Einsatz.

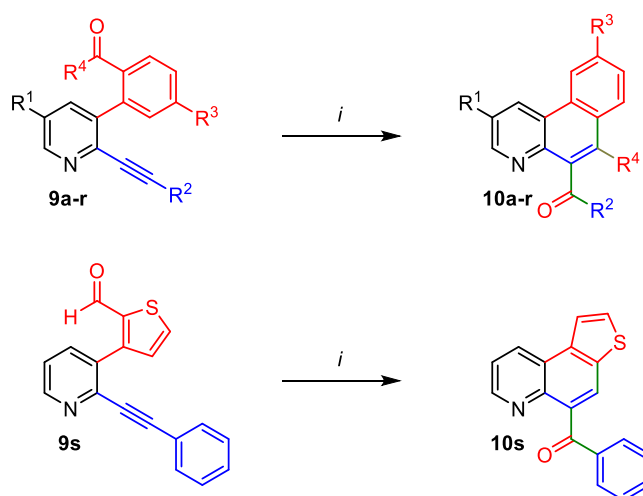
Die Resultate der Zyklisierungsreaktionen unter Verwendung von Xylen bei 130 °C sind mit Werten von 75% bis 77% in für alle drei verwendeten Säuren nahezu identisch (s. Tab. 7, Eintrag 3-5).

Trotz der Tatsache, dass die Reaktionstemperaturen im Vergleich zu den ersten beiden Testreaktionen um 30 °C gesenkt wurden, konnte keine signifikante Ausbeuteabnahme registriert werden. Aufgrund der Tatsache, dass *p*TSA·H₂O die besten Ergebnisse bei diesen Bedingungen erzielte und wegen des erleichterten Umgangs mit dieser festen Substanz, wurde *p*TSA·H₂O in einer letzten Optimierungsreaktion verwendet. Ermutigt durch die bisherigen Ergebnisse der Optimierung, wurde eine weitere Senkung der Temperatur um 30 °C vorgenommen.

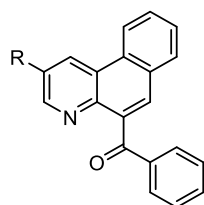
Die in Toluol durchgeführte Reaktion ermöglichte Produktausbeuten von 72% (s. Tab. 7, Eintrag 6). Da der Reaktionsverlauf auch unter diesen milderen Bedingungen einheitlich zu Gunsten des Benzo[*f*]chinolin-5-yl(phenyl)methanons (**10a**) verlief, kein Edukt mehr mittels DC registriert werden konnte und die Ausbeute nur marginal gegenüber jener der Reaktion 5 verringert war (72% vs. 77%), wurden fortan die Bedingungen von Reaktion 6 zur Synthese von **10a** und verwandten Verbindungen genutzt.

Um die Anwendbarkeit der ermittelten Parameter zur Darstellung eines möglichst umfangreichen Produktspektrums zu prüfen, wurde nach Beendigung der Optimierung der ACM-Reaktion die Erstellung einer Substanzbibliothek auf Basis der synthetisierten Aldehyde und Ketone **9a-s** durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Reaktionen wurden in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Synthese von Benzo[*f*]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivaten **10a-s**.



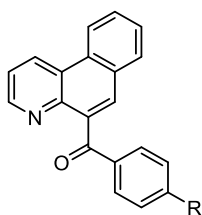
2.3 Alkynyl-Carbonyl-Metathese (ACM)



10a) R = H 72%

10b) R = CH₃ 94%

10c) R = CF₃ 75%



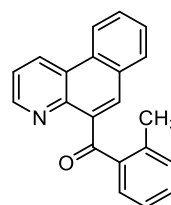
10d) R = CH₃ 63%

10e) R = C(CH₃)₃ 87%

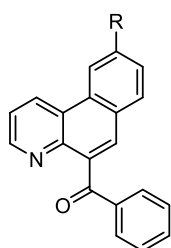
10f) R = OCH₃ 70%

10g) R = F 75%

10h) R = CF₃ 92%



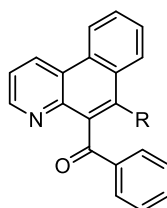
10i) 85%



10j) R = CH₃ 77%

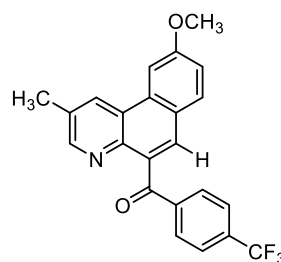
10k) R = OCH₃ 77%

10l) R = F 66%

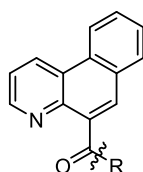


10m) R = CH₃ 94%

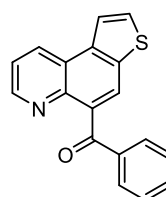
10n) R = C₆H₅ 75%



10o) 91%



10p) R = -



10s) 45%

10q) R = 76%

10r) R = -

Reaktionsbedingungen (i): **9a-s** (1.0 Äq.), *p*TSA·H₂O (15.0 Äq.), Toluol, 100 °C, 1 h.

Zunächst wurden all jene Aldehyde und Ketone mit *p*TSA·H₂O zur Reaktion gebracht, die zur Darstellung von Benzo[*f*]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivaten, gemäß der in Tabelle 8 dargestellten Grundstruktur führten (**10a-o**).

In den Reaktionen, in welchen Benzaldehyde eingesetzt wurden, die in 5-Position des Pyridinrings Substituenten aufwiesen (**9b** und **9c**), hat sich gezeigt, dass sich die elektronenschiebende Methylgruppe des Aldehyds **9b** positiv auf die Ausbeute des korrespondierenden Produkts **10b** auszuwirken scheint. Mit einem Wert von 94% liegt diese über jene der unsubstituierten Referenz **10a** und des Trifluormethyl-substituierten Derivats **10c** mit Werten von 72% bzw. 75%.

Die Produkte, die aus den Umsetzungen von Benzaldehyden resultieren, welche sich durch unterschiedliche Funktionalisierung am Alkynylsubstituenten kennzeichneten (**9d-i**), folgen keinem bestimmten Trend. Mit Werten zwischen 63% und 92% sind die Ausbeuten als gut bzw. hervorragend zu bewerten. Der größere Raumbedarf des sterisch anspruchsvolleren *ortho*-Methylbenzaldehyd-Derivats **9i** scheint wie in den Transformationen zuvor unproblematisch zu sein und sich nicht in Ausbeuteverlusten des aus ihm hervorgehenden Zyklisierungsprodukts **10i** zu äußern. Mit einem Wert von 85% wurde sogar jener der Ausbeute für das sterisch weniger gehinderte 4-Methyl-Derivat **10d** mit 69% übertroffen. Dieser Befund scheint zunächst nicht plausibel zu sein. Er kann aber das Resultat von Substanzverlusten bei der chromatographischen Aufreinigung der Reaktionsmischung sein.

Die Produktausbeuten für die Umsetzung der 4-substituierten Benzaldehyde **9j-l** mit *p*TSA·H₂O liegen mit jeweils 77% für die elektronenschiebende Methyl- und Methoxygruppe (**10j-k**) etwas höher als jene für die elektronenziehende Fluorgruppe **10l** mit 66%. Alle liegen aber in derselben Größenordnung wie die der Referenzsubstanz **10a** mit 72%. Auch die Reaktionen, in denen 1-(2-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)phenyl)ethan-1-on **9m** und Phenyl(2-(2-(phenylethynyl)-pyridin-3-yl)phenyl)methanon **9n** als Edukte verwendet wurden, verliefen mit sehr guten Produktausbeuten von 94% für Verbindung **10m** bzw. 75% für **10n**. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Methyl- bzw. dem Phenylsubstituenten des sich neubildenden aromatischen Rings und dem Phenylring, welcher am Carbonyl-Kohlenstoffatom gebunden ist, scheinen derart gering zu sein, dass sie sich nicht in dem Reaktionsergebnis bemerkbar machen. Die Ausbeuten gegenüber **10a** konnten im Fall von **10m** interessanterweise sogar um bis zu 22% gesteigert werden.

Auch die Darstellung des vier unterschiedliche Substituenten tragenden Derivats **10o** konnte in exzellenten Ausbeuten von 92% erfolgen. Wie auch in den diskutierten Beispielen zuvor blieben die funktionellen Gruppen auch unter dem Einfluss der Brønsted-Säure bei Temperaturen von 100 °C stabil.

Nachdem die Synthesen der Benzo[*f*]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivate **10a-o** erfolgreich durchgeführt werden konnten, wurde die Erzeugung der Verbindungen **10p-s** in den Mittelpunkt der Forschung gestellt. Die Verbindung **10p** konnte unter Anwenden der optimierten Zyklisierungsbedingungen nicht erfolgen. Es wurde ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, das säulenchromatographisch nicht in seine Komponenten getrennt werden konnte.

Während sich die Synthese von Benzo[*f*]chinolin-5-yl(thiophen-3-yl)methanon **10q** unter den gewählten Bedingungen mit guten Ausbeuten von 76% als unproblematisch erwies, konnte die Darstellung von Benzo[*f*]chinolin-5-yl(pyridin-3-yl)methanon **10r** nicht realisiert werden. Als Grund kann der ausbleibende Umsatz des eingesetzten

Benzaldehyds **9r** angebracht werden. Entsprechend dieser Tatsache, konnte das Edukt mit Ausnahme von geringen Verlusten im Zuge der Aufarbeitung fast vollständig zurückgewonnen werden. Die Überprüfung der Vollständigkeit der Reaktion mittels chromatographischer Verfahren ergab, dass sich andere Produkte gebildet hatten. Die Zyklisomerisierung des Aldehyds **9r** war folglich unter den gegebenen Bedingungen auch nicht möglich.

Interessanterweise konnte der 3-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)thiophen-2-carbaldehyd **9s** in Ausbeuten von 90% erfolgreich in das entsprechende Phenyl(thieno[3,2-*f*]chinolin-5-yl)methanon **10s** überführt werden. Mit der Synthese dieser Verbindung, wurde ein neuer Zugang zu interessanten Phenylmethanon-Derivaten geschaffen, die eine Thieno[3,2-*f*]chinolin-Grundstruktur aufweisen

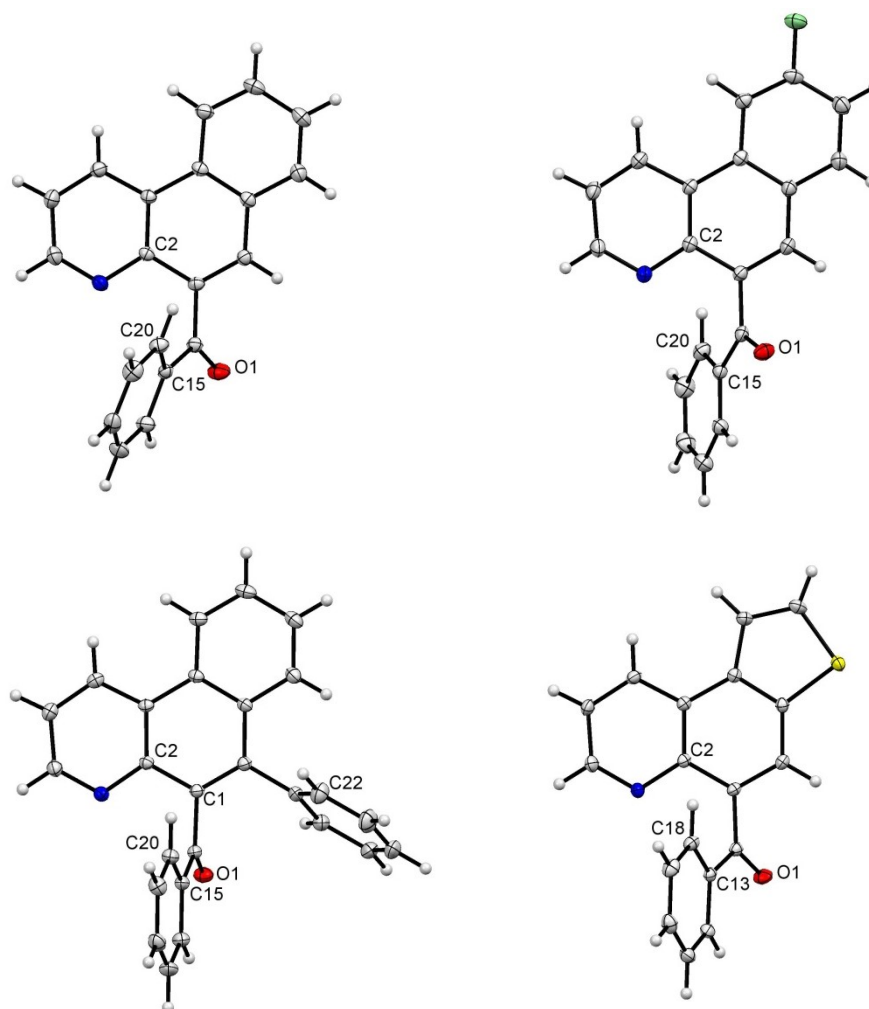


Abbildung 12: Röntgenkristallstrukturen von **10a**, **10j**, **10m** und **10s** (von links oben nach rechts unten).

Die Strukturen der Substanzen **10a**, **10j**, **10m** und **10s** konnten zusätzlich durch Röntgenkristallstrukturmessungen an Einkristallen bestätigt werden (s. Abb. 12). Die Benzo[f]chinolin- oder Thieno[3,2-f]chinolin-basierenden Produkte lassen eine planare aromatische Grundstruktur erkennen, die sich aus drei kondensierten Ringen zusammensetzt und durch aus der Molekülebene herausgedrehte Benzoylsubstituenten gekennzeichnet sind. Es werden dabei Diederwinkeln von 62.94° (C(2)-C(15)) (**10a**), 74.88° (C(2)-C(15)) (**10j**), 87.56° (C(2)-C(15)) (**10m**) und 60.13° (C(2)-C(13)) (**10s**) erreicht. Auffällig ist, dass die Carbonylgruppe des Benzoylsubstituenten der Derivate **10a**, **10j** und **10s** nicht in derselben Ebene wie der Phenylring dieses Restes liegen, sondern aus dieser herausgedreht sind. Dabei werden Diederwinkel von 151.36° (O(1)-C(20)) (**10a**), 169.99° (O(1)-C(20)) (**10j**) und 163.18° (O(1)-C(18)) (**10s**) erreicht. Nur im Fall des Phenyl-substituierten Derivats **10m** wird eine nahezu planare Orientierung dieser Bestandteile des Benzoylsubstituenten erreicht 177.85° (O(1)-C(20)). Die intramolekularen Wechselwirkungen der Carbonylgruppe des Benzoylsubstituenten mit dem vincinal stehenden Phenylring scheinen das bei den anderen Derivaten beobachtete Herausdrehen der Carbonylgruppe aus der Ebene dieses Substituenten hier zu unterdrücken. An dieser Stelle sei erwähnt, dass auch der Phenylring mit Diederwinkeln von 110.65° (C(1)-C(22)) aus der Molekülebene herausgedreht ist.

2.3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen dieses Projekts konnten mithilfe der entwickelten Synthesestrategie (s. Schema 20) insgesamt 13 2-Alkynyl-3-brompyridin-Derivate (**8a-m**) verschiedenster Substitutionsmuster über Sonogashira-Reaktionen an drei verschiedenen 2,3-Dibrompyridinen unter Kupplung von aromatischen, heteroaromatischen sowie aliphatischen Alkinen in 2-Position des jeweils zugrundeliegenden Pyridins in guten bis exzellenten Ausbeuten synthetisiert werden. Die Reaktionen verliefen dabei mit hervorragender Regioselektivität.

Durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen von unterschiedlichen 2-Formylphenyl- und anderen 2-Carbonylphenylboronsäuren an diesen Verbindungen konnten in Summe 19 Aldehyde und Ketone (**9a-o**) mit einem sehr breitem Produktspektrum in guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden.

17 dieser 19 Substanzen konnten wiederum unter Anwendung der zuvor optimierten Reaktionsbedingungen der ACM-Reaktion erfolgreich in ihre korrespondierenden Benzo[*f*]chinolin-5-yl(aryl/alkyl)methanon- (**10a-o** und **10q**) und Phenyl(thieno[3,2-*f*]chinolin-5-yl)methanon-Derivate (**10s**) überführt werden. Lediglich die Synthese von Benzo[*f*]chinolin-5-yl(pyridin-3-yl)- (**10r**) und Benzo[*f*]chinolin-5-yl(cyclohexyl)methanon (**10p**) scheiterte. Die geplante Synthesestrategie konnte mit Erfolg praktisch umgesetzt und realisiert werden. Damit konnte eine robuste Methode entwickelt werden, die eine immense Bandbreite dieser interessanten Strukturen ermöglicht. Die entwickelte Synthesemethode erlaubt eine gezielte und breite Modifikation des Substitutionsmusters der Endverbindungen aufgrund der Tatsache, dass in allen Schritten der Synthese, Variationen der Edukte denkbar sind und ein Großteil dieser Substanzen kommerziell erhältlich sind.

2.4 Zyklusisomerisierung

2.4.1 Dibenzo[*c,h*]- und Dibenzo[*a,j*]acridine -Einleitung

Wie bereits im Rahmen der Optimierung der ACM-Reaktion (s. Kapitel 2.3) festgestellt werden konnte, wurden unter Verwendung von Methansulfonsäure als Zyklisierungsmediator bei hohen Temperaturen teilweise auch Produkte gebildet, die aus dem elektrophilen Angriff des *in-situ* gebildeten Vinylkations auf den aromatischen Phenylring des verwendeten Benzaldehyds resultierten (s. Kapitel 1.2.4).

Aufgrund der Tatsache, dass der Benzolring im Vergleich zur Carbonylgruppe ein vergleichsweise schwaches Nukleophil darstellt, spielte diese Reaktion in besagtem Projekt nur eine untergeordnete Rolle.

Diese sogenannte Zyklusisomerisierungsreaktion kann bei Verwendung anderer Startmaterialien aber auch gezielt genutzt werden, um neue stickstoffhaltige Heterozyklen zu erzeugen. Im Folgenden soll der Versuch unternommen werden, diese Reaktion für die Darstellung von Dibenzo[*c,h*]acridin- und Dibenzo[*a,j*]acridin-Derivaten nutzbar zu machen (s. Abb. 13; **b** und **c**).

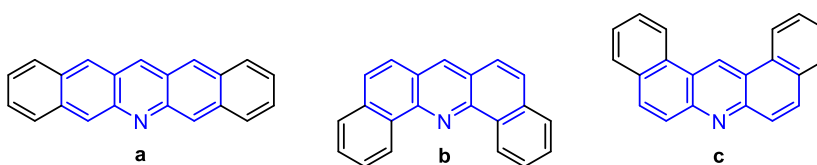


Abbildung 13: Strukturvergleich der symmetrischen Dibenzoacridin-Derivate.

Abgebildet sind: Dibenzo[*b,j*]acridin (**a**), Dibenzo[*c,h*]acridin (**b**), Dibenzo[*a,j*]acridin (**c**).

Dibenzo[*c,h*]acridin-Derivate sind vor allem für die Materialwissenschaften von Interesse und finden sich in diversen Patenten zu organischen Halbleitermaterialien und ihnen enthaltenen elektronischen Bauteilen wie OLEDs wieder.^[116]

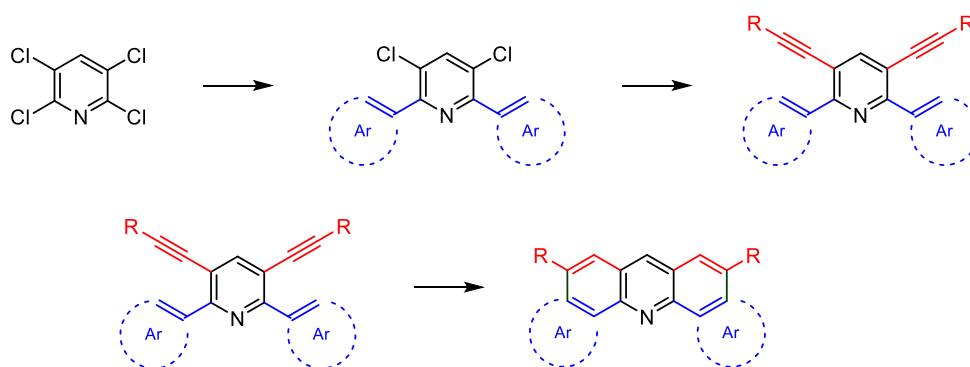
Das Spektrum der in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden zur Darstellung von Dibenzo[*c,h*]acridin (s. Abb. 13, **b**) reicht von thermischen Zyklisierungsreaktionen von *N*-Aryl-4-chlor-1-aza-1,3-butadienen mit anschließender Dehydrogenierung^[117], Kondensationsreaktionen von 1-Naphthol mit 1-Naphthylamine und Paraformaldehyd^[118], über Umsetzungen unter Einsatz von 2-Phenyliminomethyl-1-tetralon und Ameisensäure mit anschließender Reduktion mit Palladium(0) auf Kohle^[119], bis hin zu Reduktionen von Acridon-Derivaten mit Natriumamalgam, die zuvor über Ullmann-Kondensationsreaktionen zugänglich gemacht wurden.^[120]

Ein weiterer Syntheseansatz beinhaltet die Mayer-Reaktion von *N*-phenyl-2-naphthylamin mit *N*-Methylformanilid und Phosphoroxychlorid unter Bildung eines Aldehyds, der

anschließend säurevermittelt zyklisiert werden kann.^[121] Auch in Reaktionen von 2-Naphthylammoniumbenzensulfat mit 2-Diethylaminoethylcyanid konnte Dibenz[*c,h*]acridin in geringen Ausbeuten erhalten werden.^[122]

Auch wenn bereits einige Strategien zur Synthese von Dibenz[*c,h*]acridinen in der Literatur zu finden sind, werden mit diesen Methoden oft nur geringe bis moderate Produktausbeuten erzielt. Die beschriebenen Methoden zeigen zudem oftmals keinen einheitlichen, d. h. produktselektiven Reaktionsverlauf und sind an die Verfügbarkeit komplexer, wenig diverser Ausgangsstoffe gebunden, die meist schwer herzustellen sind und nur wenig Variation der aus ihnen hervorgehenden Produkte erlauben.

Gemäß dieser Ausgangssituation sollte eine effektive, möglichst einfache Synthesemethode entwickelt werden, um Dibenz[*c,h*]acridin-Derivate herzustellen. Es wurde daraufhin ein dreistufiger Syntheseprozess entwickelt, der sich auf der kommerziell erhältlichen Verbindung 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin gründet (s. Schema 25).



Schema 25: Strategie zur Synthese von 5,9-Diphenyldibenz[*c,h*]acridin-Derivaten.

In einem ersten Syntheseschritt sollen zunächst 2,6-Diaryl-3,5-dichlorpyridin-Derivate über regioselektive Suzuki-Miyaura-Reaktionen von 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin mit diversen Arylboronsäuren zugänglich gemacht werden. Mit Hilfe von Sonogashira-Reaktionen sollen in einem zweiten Syntheseschritt zwei Alkynylsubstituenten in die 3- und 5-Position dieser Intermediate durch Kupplung diverser Alkine eingeführt werden. Die auf diese Weise gebildeten 3,5-Dialkynyl-2,6-diarylpyridin-Moleküle, sollen schließlich unter Einsatz von Brønsted-Säuren via Zyklusisomerisierungsreaktionen in ihre korrespondierenden 5,9-Diphenyldibenz[*c,h*]acridin überführt werden.

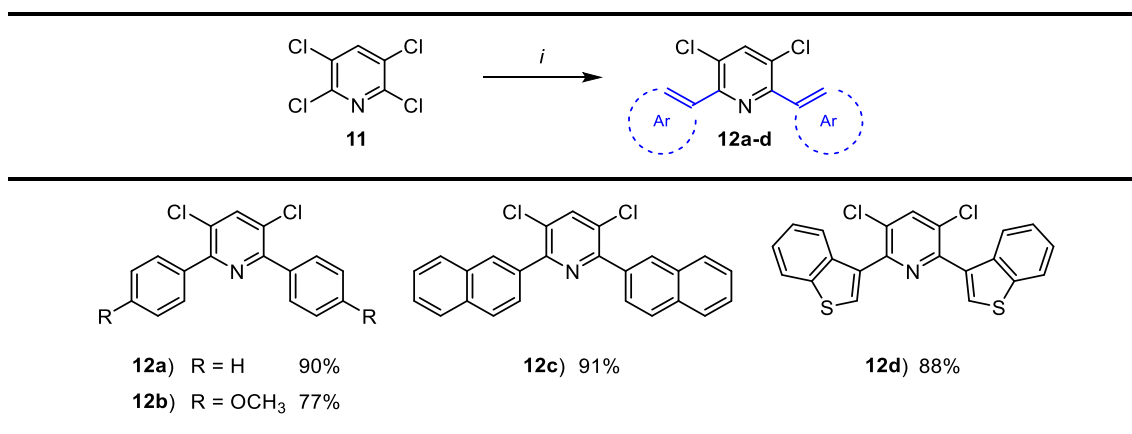
2.4.2 Ergebnisse

Nachdem die Planung der Synthese der 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin abgeschlossen war, wurde die regioselektive zweifache Suzuki-Miyaura-Reaktion von 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin mit verschiedenen Arylboronsäuren untersucht.

In einer ersten Testreaktionen wurden die von dem Arbeitskreis Langer publizierten Kupplungsbedingungen zur Darstellung von 2,6-Diarylpyridinen^[76] zunächst für die Synthese von 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**) verwendet. Die Reproduktion der Darstellung dieser Verbindung gemäß der angegebenen Literaturstelle war in exzellenten Ausbeuten von 90% möglich. Es konnte sogar eine Ausbeutesteigerung gegenüber der Literatursausbeute um 13% (90% vs. 77%^[76]) erreicht werden.

Ermutigt durch dieses Ergebnis, wurden weitere Derivate unter Nutzung dieser Reaktionsbedingungen synthetisiert. Die aus diesen Reaktionen hervorgehenden Derivate **12b-d** konnten in sehr guten bis exzellenten Ausbeuten von 77% bis 91% erzeugt werden. Die Ausbeuten liegen in derselben Größenordnung und lassen keinen Trend erkennen (s. Tab. 9).

Tabelle 9: Synthese von 2,6-Diaryl-3,5-dichlorpyridin-Derivaten **12a-d**.



Reaktionsbedingungen (*i*): 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) (1.0 Äq.), Arylboronsäure (2.5 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5mol%), KF (6.0 Äq.), Toluol, 100 °C, 22 h.^[76]

Auf Grundlage dieser Verbindungen wurde im Anschluss die zweifache Sonogashira-Reaktion in 3- und 5-Position des Pyridinrings des jeweils zugrundeliegenden Derivats untersucht. Hierzu wurde zunächst versucht, literaturbekannte Reaktionsbedingungen für die angestrebte Reaktion nutzbar zu machen. Es wurden die von der Arbeitsgruppe Langer beschriebenen Reaktionsparameter zur Darstellung von 2,3,5,6-Tetraalkinylpyridinen ausgehend von 2,6-Dialkynyl-3,5-dichlorpyridinen auf das eigene Syntheseproblem angewendet.^[80]

2.4 Zyklusisomerisierung

Als Modellreaktion wurde die Synthese von 2,6-Diphenyl-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**13a**) gewählt. Die Verbindung **13a** konnte im Rahmen dieser exemplarischen Testung in exzellenten Ausbeuten von 96% erhalten werden.

Um die Anwendbarkeit der Bedingungen auch für die Synthese anderer Derivate zu prüfen, wurden weitere Sonogashira-Reaktionen durchgeführt. Um Verbindungen zu generieren, die sich durch unterschiedliche Alkynyl- und Arylsubstituenten kennzeichnen, wurden Kupplungsreaktionen sowohl zwischen **12a** mit diversen Alkinen, als auch zwischen **12b-d** mit Phenylacetylen realisiert. Die auf diese Weise generierten Verbindungen (**13a-j**) sind nachfolgend tabellarisch erfasst (s. Tabelle 10).

Tabelle 10: Synthese von 3,5-Dialkynyl-2,6-arylpyridin-Derivaten **13a-j**.

<p>13a) R = H 96%</p> <p>13b) R = C₆H₅ 50%</p> <p>13c) R = OCH₃ 98%</p> <p>13d) R = F 95%</p>	<p>13e) R = CH₃ 97%</p> <p>13f) R = Cl 52%</p>	<p>13g) 95%</p>
<p>13h) 80%</p>	<p>13i) 98%</p>	<p>13j) 98%</p>

Reaktionsbedingungen (i): 2,6-Diaryl-3,5-dichlorpyridin (**12a-d**) (1.0 Äq.), Alkin (3.0 Äq.), PdCl₂(CH₃CN)₂, (4mol%), XPhos (8mol%), CuI (3mol%), Diisopropylamin, 1,4-Dioxan, 90 °C, 18 h.^[80]

Die 3,5-Dialkynyl-2,6-diarylpyridine (**13a-f**), die aus den Umsetzungen von **12a** mit verschiedenen substituierten Phenylacetylenen resultieren, konnten in moderaten bis exzellenten Ausbeuten von 50% bis 98% erhalten werden.

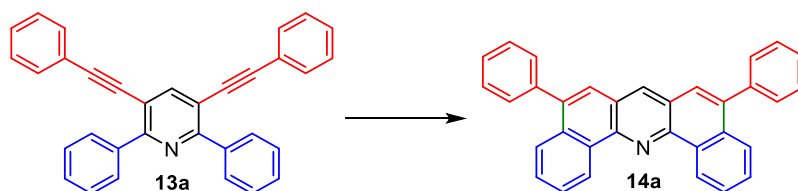
Sowohl elektronenschiebende als auch -ziehende funktionelle Gruppen werden von dem gewählten Verfahren toleriert. Auch die sterisch anspruchsvolleren *meta*-substituierten Phenylacetylene können problemlos gekuppelt werden. Die Ausbeute des *meta*-Methylphenylethynyl-Derivats **13e** liegt mit Ausbeuten von 97% weit über denen des *meta*-Chlorphenylethynyl-substituierten Produkts **13f** mit 52%.

Die geringere Ausbeute von **13f** beruht vermutlich auf der geringeren Nukleophilie und Reaktivität des vergleichsweise elektronenarmen *meta*-Chlorphenylacetylen in der Transmetallierung der Kupplungsreaktion. Darüber hinaus konnten Nebenreaktionen unter Beteiligung der *meta*-ständigen Chlor-Fluchtgruppe bei der Durchführung dieser Synthese beobachtet werden, die eine weitere Herabsenkung der Ausbeute bewirkten. Neben aromatischen Alkinen lassen sich auch elektronenreiche aliphatische Alkine unter den gewählten Parametern mit **12a** erfolgreich kuppeln. Das aus der Kupplung von Cyclohexylacetylen und **12a** stammende Produkt **13g** konnte in hervorragenden Ausbeuten von 95% zugänglich gemacht werden.

Analoge Sonogashira-Reaktionen der 2,6-Diaryl-3,5-dichlorpyridin-Derivate **12b-d** mit Phenylacetylen gestatteten sehr gute bis exzellente Produktausbeuten mit Werten im Bereich von 80% bis 98%. (s. Tab. 10, **13h-j**).

Nachdem alle Sonogashira-Reaktionen erfolgreich durchgeführt werden konnten, wurde gemäß Protokoll verfahren und der letzte Syntheseschritt, die Zyklusisomerisierung der Edukte **13a-j** in den Fokus der Betrachtung gestellt.

Die erforderlichen Reaktionsparameter wurden im Rahmen eines Optimierungsverfahrens anhand der Darstellung von 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin (**14a**) gemäß Schema 26 ausgehend von 2,6-Diphenyl-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**13a**) ermittelt. Die Optimierung der Reaktion umfasst dabei die Variation der Brønsted-Säure, des Lösungsmittels, der Temperatur und der Zeit (s. Tab. 11).



Schema 26: Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin (**14a**).

Tabelle 11: Optimierungsdaten der Synthese von **14a**.

Eintrag	Säure (60 Äq.)	Lösungsmittel (5 mL)	ϑ / °C	<i>t</i> / h	Ausbeute ^[a]
1	<i>p</i> TSA·H ₂ O	Xylen	120	24	82%
2	<i>p</i> TSA·H ₂ O	-	120	24	87%
3	TFA	-	120	24	-
4	<i>p</i> TSA·H ₂ O	-	140	24	68%
5	MSA	-	120	24	91%
6	MSA	-	120	1	72%
7 ^[b]	MSA	-	120	3	93%

^[a]Isolierte Ausbeuten, ^[b]durchgeführt durch E. Ammon.

In einer ersten Reaktion wurde versucht, literaturbekannte Verfahren zur Synthese verwandter stickstoffhaltiger Heterozyklen nach dem Prinzip der Zyklisierungsreaktion auf die Darstellung von 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin (**14a**) ausgehend von **13a** zu übertragen.

Es hat sich gezeigt, dass unter Einsatz von *para*-Toluensulfonsäure Monohydrat (*p*TSA·H₂O) die Zyklisierung des 3,5-Dialkynyl-2,6-diarylpyridins **13a** zu dem entsprechenden Dibenzoacridin **14a** initiiert werden kann. Es konnte hier bereits eine sehr gute Ausbeute von 82% erzielt werden (s. Tab. 11, Eintrag 1).

In einer folgenden Reaktion wurde untersucht, ob die Reaktion auch dann stattfindet, wenn die Brønsted-Säure sowohl Mediator als auch Medium der Reaktion darstellt. Interessanterweise konnte das Produkt **14a** auch über diesen lösungsmittelfreien Ansatz in vergleichbaren Ausbeuten hergestellt werden (s. Tab. 11, Eintrag 2).

Die Bildung des Dibenzoacridins **14a** konnte in einer analogen Reaktion unter Einsatz von TFA nicht beobachtet werden (s. Tab. 11, Eintrag 3). Eine Erhöhung der Temperatur von 120 °C auf 140 °C führte, aufgrund von Nebenreaktionen gegenüber der Umsetzung bei 120 °C, zu einer Ausbeuteminderung um 19% (s. Tab. 11, Eintrag 4). Da eine Ausbeutesteigerung durch Temperaturerhöhung offensichtlich keine Option war, wurde der Einsatz einer weiteren Brønsted-Säure untersucht.

2.4 Zyklusisomerisierung

Unter Verwendung von MSA konnte eine geringe Ausbeutesteigerung gegenüber der Reaktion unter Nutzung von *p*TSA·H₂O erreicht werden (91% vs. 87%) (s. Tab. 11, Eintrag 5). Die weitere Optimierung des Verfahrens beschränkte sich daher auf Umsetzungen unter Einsatz dieser Säure.

Um die Wirtschaftlichkeit der Reaktion weiter voranzutreiben, wurde im Folgenden die Reaktionszeit verringert. Die Aufarbeitung des Ansatzes nach einer Reaktionszeit von nur 1 h ergab eine Ausbeute des Zielprodukts von 72%. Abschließend wurde eine Reaktion mit einer Dauer von 3 h durchgeführt. Bereits nach einer Reaktionszeit von 3 h konnte das Ergebnis der 24-Stunden-Reaktion erhalten und bestätigt werden (s. Tab. 11, Einträge 5 und 6). Die Bedingungen dieser Reaktion wurden dementsprechend fortan zur Darstellung der 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin (**14**) genutzt. Nachdem die Optimierung beendet werden konnte, wurde die Erzeugung weiterer Dibenzoacridin-Derivate auf Basis der Ausgangsstoffe **13b-j** angestrebt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin-Derivaten **14a-j**.

14a) R = H 93% ^[a]	14e) R = CH ₃ 87% ^[a]	14g) 38% ^[a]
14b) R = C ₆ H ₅ 80% ^[a]	14f) R = Cl 90% ^[a]	
14c) R = OH 76% ^[b]		
14d) R = F 95% ^[a]		
14h) 61% ^[b]	14i) 39% ^[a]	14j) 75% ^[a]

Reaktionsbedingungen (*i*): 3,5-Dialkynyl-2,6-diarylpiperidine **13a-j** (1.0 Äq.), ^[a]MSA (60.0 Äq.), ^[b]*p*TSA·H₂O (60.0 Äq.), 120 °C, 3 h.

Mit Hilfe der optimierten Reaktionsbedingungen wurden 10 Zykloisomerisierungsreaktionen durchgeführt. Die aus diesen Stoffumwandlungen hervorgegangenen Produkte **14a-j** konnten mit Ausnahme der Verbindungen **14g** und **14i** in guten bis exzellenten Ausbeuten von 61% bis 95% hergestellt werden.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Methoxygruppen der Edukte **13c** und **13h** unter den stark sauren Bedingungen nicht stabil sind. Die Produkte **14c** und **14h** sind das Resultat säurekatalysierter Etherspaltungen. Die Bildung dieser Phenol-Derivate scheint mit dem Wassergehalt der verwendeten Methansulfonsäure zu korrelieren. Da die hygroskopischen Säuren selbst bei erstmaligem Gebrauch Wasser enthalten, tritt diese unerwünschte Nebenreaktion auch bei der Verwendung neuer Chemikalien auf. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte festgestellt werden, dass sich das Produktspektrum in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Säure verändert. Ein höherer Wassergehalt bewirkte dabei eine gesteigerte Bildung von Phenol-substituierten Dibenzoacridinen.

Aufgrund der Komplexität des Stoffgemischs, im Falle geringer Wassermengen und den damit einhergehenden Problemen bei der säulenchromatographischen Trennung, wurde in diesen Reaktionen $pTSA \cdot H_2O$ als Zyklisierungsreagenz verwendet.

Die Produkte **14c** und **14h** konnten daraufhin in guten Ausbeuten von 76% und 61% in Reinform erhalten werden. Aufgrund der beobachteten Nebenreaktionen sind die Ausbeuten dieser Verbindungen im Vergleich zu denen der anderen 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin-Derivate **14a** und **14b** und **14d-f** mit Werten von 80% bis 95% verringert. Nichtsdestotrotz sind diese Verbindungen durch ihre freie Hydroxylfunktionen gerade im Hinblick auf weitere Funktionalisierungen interessant.

Neben den Synthesen der Diphenyl-substituierten Dibenzo[*c,h*]acridin-Derivate **14a-f** war auch die Darstellung von 5,9-Dicyclohexyldibenzo[*c,h*]acridin **14g** mit der gewählten Synthesemethode möglich. Die Verbindung konnte in moderaten Ausbeuten von 39% erhalten werden.

Über die Zyklisierung der Edukte **13i** und **13j** konnten neuartige Moleküle erzeugt werden, die sich durch eine π -konjugierte Grundstruktur kennzeichnen, die sich aus sieben kondensierten aromatischen Ringen zusammensetzt.

Im Fall der Verbindung **14j** enthielt diese weitere Heteroatome wie z. B. auf. Dieser Benzothiophen-enthaltene Heterozyklus konnte in sehr guten Ausbeuten von 75% hergestellt werden. Die Ausbeute des 5,9-Diphenyldinaphtho[1,2-*c:2',1'-h*]acridins (**14i**) kann mit Werten von 39% als moderat eingestuft werden.

Aufgrund der Tatsache, dass die Verbindung **14i** unter Beteiligung von zwei magnetisch und chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoffatomen zyklisieren kann, ist die Bildung von drei möglichen Konstitutionsisomeren möglich. Aufgrund der Komplexität der Reaktionsmischung konnte nur das hier dargestellte Isomer **14i** isoliert werden. Die

beiden anderen Isomere waren aufgrund ihrer geringen R_f -Wert-Unterschiede und Überlagerung mit Rückständen anderer Intermediate weder isolier- noch quantifizierbar. Unter Berücksichtigung dieses Hintergrunds kann die vergleichsweise geringe Ausbeute von **14i** erklärt werden.

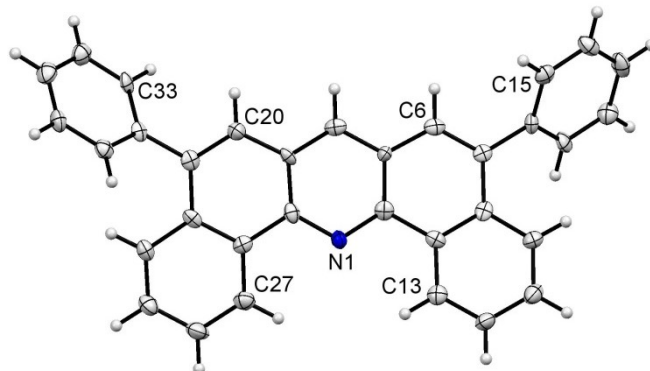


Abbildung 14: Röntgenkristallstruktur von **14a** (Draufsicht).

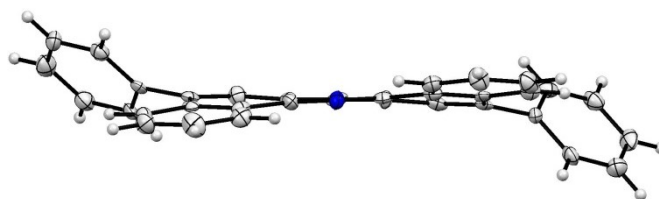
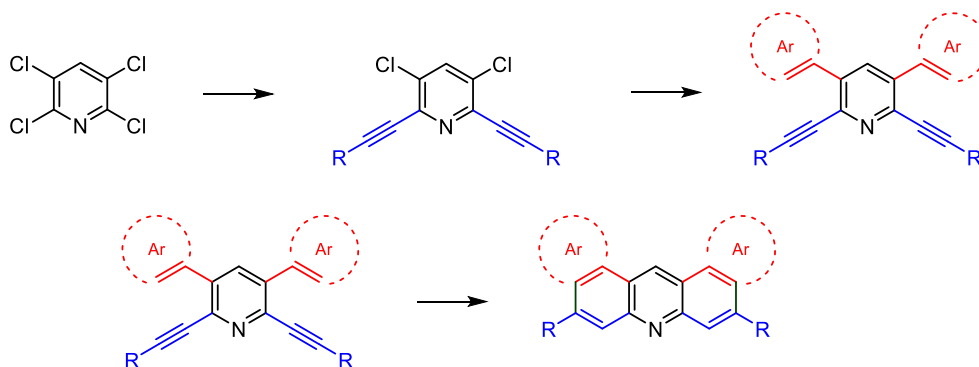


Abbildung 15: Röntgenkristallstruktur von **14a** (in der Grundstruktur-Ebene).

Die Struktur von 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin (**14a**) konnte über Röntgenkristallstrukturmessungen an einem Einkristall dieser Verbindung bestimmt werden (s. Abb. 14 und 15). Die Verbindung lässt eine π -konjugierte Grundstruktur bestehend aus fünf kondensierten aromatischen Ringen erkennen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die an den nahezu planaren Acridin-Grundkörper kondensierten Benzoleinheiten mit Diederwinkeln von 9.12° (N(1)-C(13)) und 6.41° (N(1)-C(27)) geringfügig entgegengesetzt aus der Ebene der Acridin-Grundstruktur herausgedreht sind. Auch die Phenylsubstituenten sind aus der Molekülebene heraus und gegeneinander verdreht. Hier werden Diederwinkel von 43.33° (C(20)-C(33)) und 46.81° (C(6)-C(15)) erreicht.

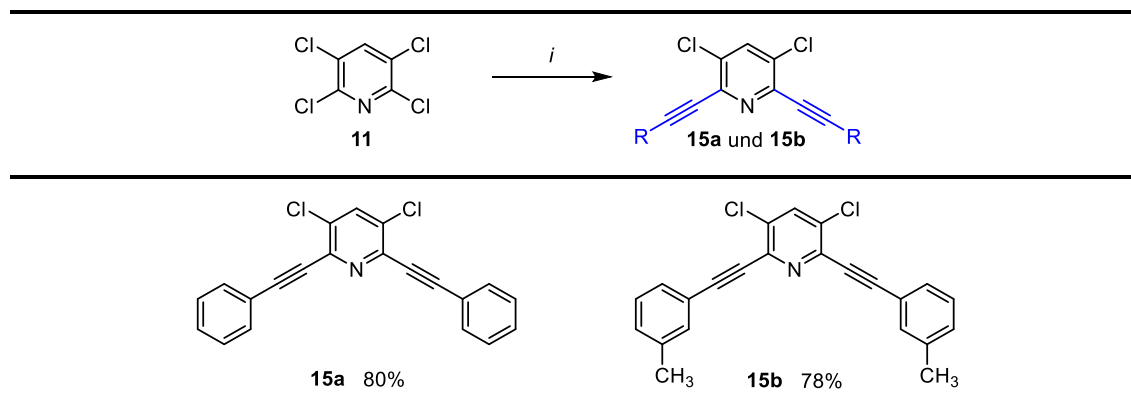
Nach der erfolgreichen Umsetzung der eingangs diskutierten Synthesestrategie und der Präparation einiger Dibenzo[*c,h*]acridin-Derivate, sollte der Versuch unternommen werden, die isomeren Dibenzo[*a,j*]acridine über einem abgeleiteten und daher vergleichbaren Syntheseprozess herzustellen (s. Schema 27).



Schema 27: Strategie zur Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[*a,j*]acridin-Derivaten.

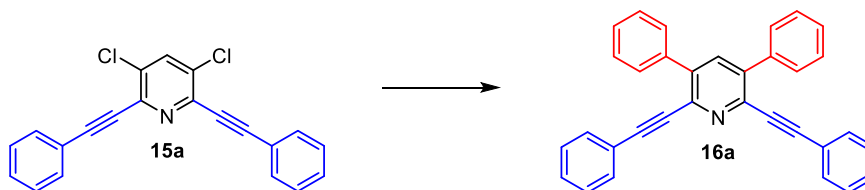
Im Gegensatz zur ursprünglichen Methode, beinhaltet dieser Prozess allerdings eine regioselektive Sonogashira-Reaktion in 2- und 6-Position des 2,3,5,6-Tetrachlorpyridins, gefolgt von einer doppelten Suzuki-Miyaura-Reaktion in 3- und 5-Position. Die Reihenfolge der Kupplungsreaktionen wurde demnach hier invertiert. Die aus diesen Kupplungen hervorgehenden 2,6-Dialkynyl-3,5-diarylpyridine sollen im Anschluss analog mittels Brønsted-säurevermittelten Zyklusisomerisierungsreaktionen in die entsprechenden Dibenzo[*a,j*]acridin-Derivate überführt werden. Entsprechend der Synthesestrategie, wurde zunächst die regioselektive Sonogashira-Reaktion der Verbindung **11** mit Phenylacetylen bzw. 3-Ethynyltoluen unter Verwendung der von der Arbeitsgruppe Langer publizierten Kupplungsbedingungen^[80] untersucht. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tab. 14 dargestellt.

Tabelle 13: Synthese von 2,6-Dialkynyl-3,5-dichlorpyridin-Derivaten **15a** und **15b**.



Reaktionsbedingungen (i): 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) (1.0 Äq.), Alkin (2.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5mol%), CuI (5mol%), Diisopropylamin, 1,4-Dioxan, 90 °C, 20 h.

Die Synthese der 2,6-dialkinylierten Pyridine **15a** und **15b** konnte in vergleichbaren Ausbeuten von 78% bis 80% erfolgen. Auf Basis dieser Startmaterialien wurde nachfolgend die zweifache Suzuki-Miyaura-Reaktion untersucht. Da 2,6-Dialkynyl-3,5-diarylpyridin-Derivate nicht literaturbekannt waren, musste die Synthese dieser Verbindungen zunächst optimiert werden. Die Optimierung der Reaktion erfolgte dabei anhand der Darstellung von 3,5-Diphenyl-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**16a**) durch E. Ammon im Rahmen seiner Masterarbeit und beinhaltet die Variation des Katalysator-Ligand-Systems, des Lösungsmittels, der Base und der Temperatur (s. Schema 28, Tab. 15).



Schema 28: Synthese von 3,5-Diphenyl-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**16a**).

Tabelle 14: Optimierungsdaten der Synthese **16a**^[a].

Eintrag	Katalysator (mol%)	Liganden (mol%)	Base (4.0 Äq.)	Lösemittel (mL)	θ / °C	Ausbeute ^[b]
1	Pd(dba) ₂ (2.5)	CataCXium A (5.0)	K ₃ PO ₄	Toluen (4)	100	13%
2	Pd(dba) ₂ (5.0)	CataCXium A (10.0)	K ₃ PO ₄	Toluen (4)	100	16%
3	Pd(OAc) ₂ (5.0)	CataCXium A (10.0)	K ₃ PO ₄	Toluen (4)	100	8%
4	Pd ₂ (dba) ₃ (2.5)	CataCXium A (10.0)	K ₃ PO ₄	Toluen (4)	100	60%
5	Pd ₂ (dba) ₃ (2.5)	-	K ₃ PO ₄	Toluen (4)	100	Spuren
6	Pd ₂ (dba) ₃ (2.5)	SPhos (10.0)	K ₃ PO ₄	Toluen (4)	100	37%
7	Pd ₂ (dba) ₃ (2.5)	CataCXium A (10.0)	K ₃ PO ₄	Toluen/H ₂ O/BuOH (4)	100	Spuren
8	Pd ₂ (dba) ₃ (2.5)	CataCXium A (10.0)	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan (4)	100	37%
9	Pd ₂ (dba) ₃ (2.5)	CataCXium A (10.0)	K ₃ PO ₄	DMF (4)	130	80%
10	Pd ₂ (dba) ₃ (2.5)	CataCXium A (10.0)	K ₃ PO ₄	DMF (2)	130	13%
11	Pd ₂ (dba) ₃ (2.5)	CataCXium A (10.0)	Cs ₂ CO ₃	DMF (4)	130	70%

^[a]Daten erhoben durch E. Ammon, ^[b]isolierte Ausbeuten unter Verwendung von 4.0 Äq. Phenylboronsäure.

Als erster Anhaltspunkt dienten die Arbeiten aus dem Arbeitskreis Langer zu regioselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktionen von 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin. Zunächst wurden demnach die Kupplungsbedingungen der zweifachen Suzuki-Reaktion von 2,6-Diaryl-3,5-dichlorpyridinen mit Arylboronsäuren zu den entsprechenden von Tetraarylpyridinen in dieser Reaktion getestet (s. Tab. 15, Eintrag 1).^[76] Die Zielverbindung **16a** konnte dabei lediglich in geringen Ausbeuten von 13% isoliert werden. Der Einsatz einer größeren Katalysator- und Ligandmenge führte dabei nur zu einer geringen Ausbeutesteigerung um 3% (s. Tab. 15, Eintrag 2).

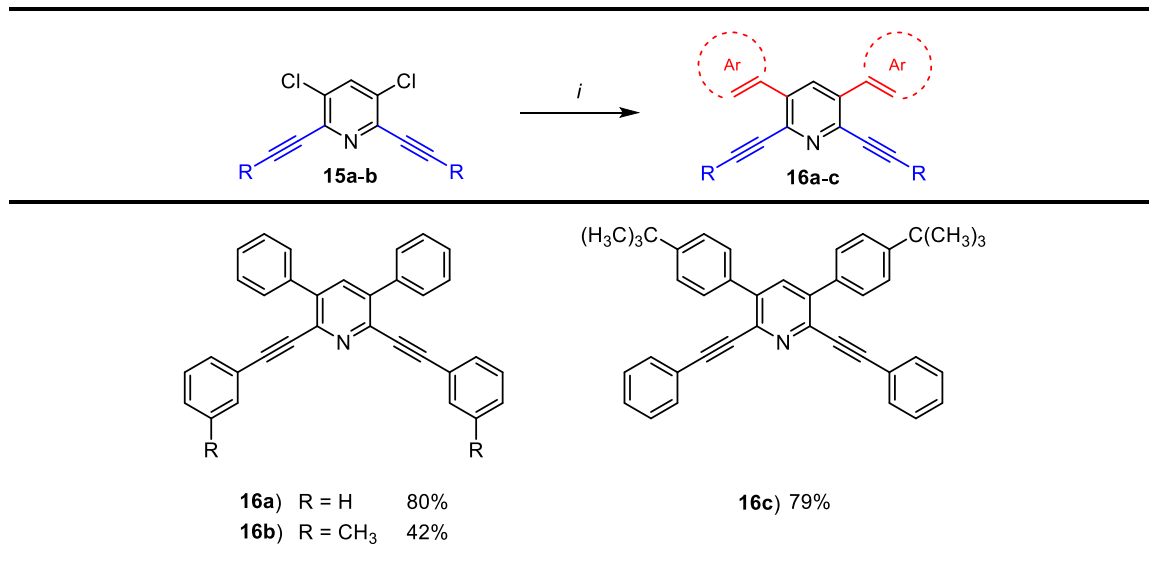
Neben Pd(dba)₂ wurden weitere Katalysatorvorstufen wie Pd(OAc)₂ und Pd₂(dba)₃ in dieser Reaktion getestet. Während das System Pd(OAc)₂/CataCXium A vergleichbare Ausbeuten lieferte (8%), konnte die Substanz **16a** unter Verwendung von Pd₂(dba)₃/CataCXium A erstmals in zufriedenstellenden und handhabbaren Ausbeuten von 60% hergestellt werden (s. Tab. 15, Eintrag 3 und 4).

Der Katalysator Pd₂(dba)₃ allein scheint in dieser Reaktion keine ausreichende Aktivität zu haben, denn **16a** konnte in Reaktionen, in denen auf den Einsatz elektronenreicher Liganden wie CataCXium A und SPhos verzichtet wurde, nur in Spuren erhalten werden (s. Tab. 15, Eintrag 5).

Wird CataCXium A durch SPhos ersetzt, sinkt die Ausbeute auf 37% ab. (s. Tab. 15, Eintrag 6). Nachdem ein geeignetes Katalysator-Ligand-System gefunden werden konnte, wurde der Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Reaktion untersucht (s. Tab. 15, Eintrag 7-9). Wird der Reaktion Wasser und *n*-Butanol als Phasenvermittler beigelegt, sinken die Ausbeuten drastisch. Die Zielverbindung **16a** konnte hier nur in Spuren nachgewiesen werden. Auch die Ausbeuten unter Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel fallen mit 37% geringer aus als jene unter Einsatz von Toluol.

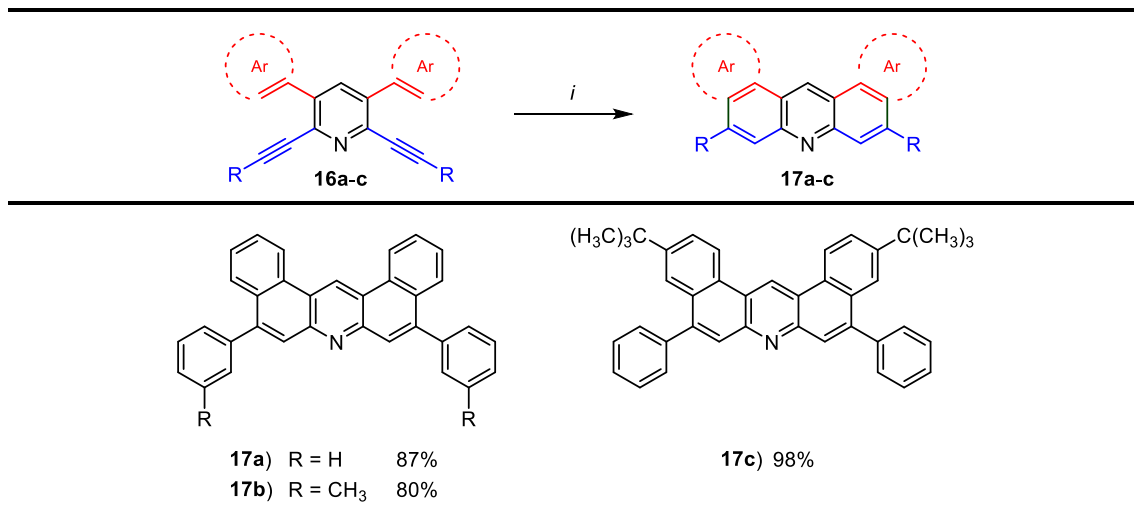
Die Verwendung von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel gestattet höhere Reaktionstemperaturen und ermöglicht hingegen Produktausbeuten von bis zu 80%. Der Versuch, die Reaktion durch Reduzierung der Lösungsmittelmenge zu beschleunigen, führte zu einer dramatischen Verringerung der Ausbeuten von 80% auf 13%. (s. Tab. 15, Eintrag 10). Dieser Befund kann durch Löslichkeitsprobleme hervorgerufen worden sein. Der Wechsel der Base von K₃PO₄ auf Cs₂CO₃ erlaubte Ausbeuten von 70% (s. Tab. 15, Eintrag 11). Die Bedingungen der Reaktion 9 wurden fortan zur Synthese der Verbindungen des Typs **16** verwendet.

Die in diesem Zusammenhang erzeugten Moleküle sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 15: Synthese von 2,6-Dialkynyl-3,5-diarylpyridin-Derivaten **16a-c**.

Reaktionsbedingungen (i): 2,6-Dialkynyl-3,5-dichloropyridin **15a-b** (1.0 Äq.), Arylboronsäure (4.0 Äq.), Pd₂(dba)₃ (2.5mol%), CataCXium A (10mol%), K₃PO₄ (4.0 Äq.), DMF, 130 °C, 20 h.

Nachdem die 2,6-Dialkynyl-3,5-diarylpyridine **16a-c** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden konnten, wurde im Folgenden der Versuch unternommen, diese Substanzen mit Hilfe von Brønsted-säurevermittelten Zyklusisomerisierungsreaktionen in die korrespondierenden 5,9-Diaryldibenzo[*a,j*]-acridin **17a-c** zu überführen. In diesem Zusammenhang sollte geprüft werden, ob dieses Ziel auch unter Anwenden der optimierten Reaktionsbedingungen der Darstellung der isomeren Dibenzo[*c,h*]acridin möglich sei. Die Ergebnisse der durchgeführten Zyklusisomerisierungen sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 16: Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[*a,j*]acridin-Derivaten **17a-c**.

Reaktionsbedingungen (i): 2,6-Dialkynyl-3,5-diarylpyridin (**16a-c**) (1.0 Äq.), MSA (60 Äq.), 120 °C, 3 h.

Es hat sich gezeigt, dass die optimierten Reaktionsbedingungen auch für die Darstellung von 5,9-Diphenyldibenzo[*a,j*]acridinen geeignet sind. Aufgrund der Tatsache, dass das Derivat **17a** in sehr guten Ausbeuten von 87% hergestellt werden konnte, wurde von einer weiteren Anpassung und Optimierung der Parameter abgesehen. Auch die Erzeugung der Produkte **17b** und **17c** konnte in sehr guten bzw. exzellenten Ausbeuten von 80% bzw. 98% erfolgen.

Mit der erfolgreichen Synthese der Verbindungen **17a-c**, konnte demonstriert werden, dass durch die simple Änderung der Reihenfolge der Kreuzkupplungsreaktionen (s. Schemata 25 und 27) ein neuer Zugang zu den isomeren Dibenzo[*a,j*]acridinen in sehr guten Ausbeuten ermöglicht wird.

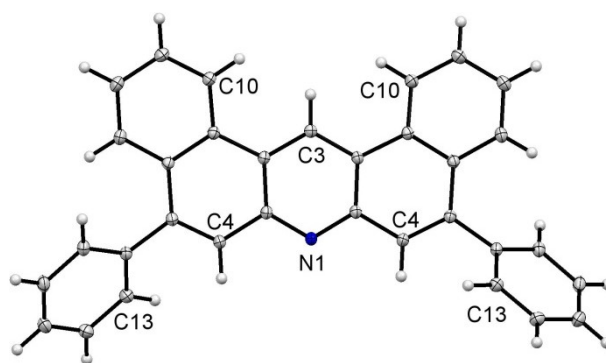


Abbildung 16: Röntgenkristallstruktur von **17a** (Draufsicht).

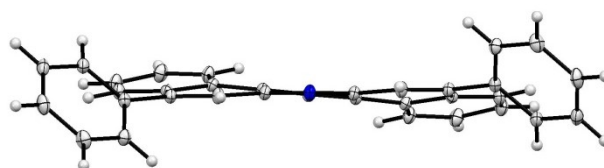


Abbildung 17: Röntgenkristallstruktur von **17a** (in der Grundstrukturebene).

Die Struktur von 5,9-Diphenyldibenzo[*a,j*]acridin (**17a**) konnte über Röntgenkristallstrukturmessungen an einem Einkristall dieser Verbindung bestimmt werden (s. Abb. 20 und 21). Die Verbindung lässt wie im Fall der isomeren Verbindung **14a** eine π -konjugierte Grundstruktur bestehend aus fünf kondensierten aromatischen Ringen erkennen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die an den nahezu planaren Acridin-Grundkörper kondensierten Benzoleinheiten geringfügig entgegengesetzt aus der Ebene der Acridin-Grundstruktur herausgedreht sind. Allerdings werden hier Diederwinkel von 12.23° (C(3)-C(10)) erreicht, was zu einer stärkeren Torsion der Grundstruktur dieser Verbindung führt (s. Diederwinkel von **14a** mit Werten von 9.12° (N(1)-C(13)) und 6.41° (N(1)-C(27)), Abb. 14 und 15). Auch die Phenylsubstituenten sind aus der Molekülebene heraus und gegeneinander verdreht. Hier werden Diederwinkel von 46.42° (C(4)-C(13)) erreicht.

2.4.3 UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsmessungen

Aufgrund der Tatsache, dass Dibenzo[*c,h*]acridin-Derivate bereits in OLEDs Einsatz finden und die Lösungen der erzeugten 5,9-disubstituierten Produkte **14a-j** bei Tageslicht blau-violett lumineszierten, waren die optischen Eigenschaften dieser Substanzen von großem Interesse. In diesem Zusammenhang wurden sowohl UV/Vis-Absorptions-, als auch -Emissionsmessungen von Lösungen ausgewählter Beispiele (s. Abb. 16) in Dichlormethan durchgeführt. Die Emissionsspektren wurden dabei unter Anregung der Proben bei einer Wellenlänge von 360 nm erhalten.

Die Berechnung der Quantenausbeuten erfolgte unter Verwendung des externen Standards Chinin-Hemisulfat-Monohydrat. Die spektroskopischen Daten wurden tabellarisch erfasst und miteinander verglichen (s. Tab. 13, Abb. 17-19).

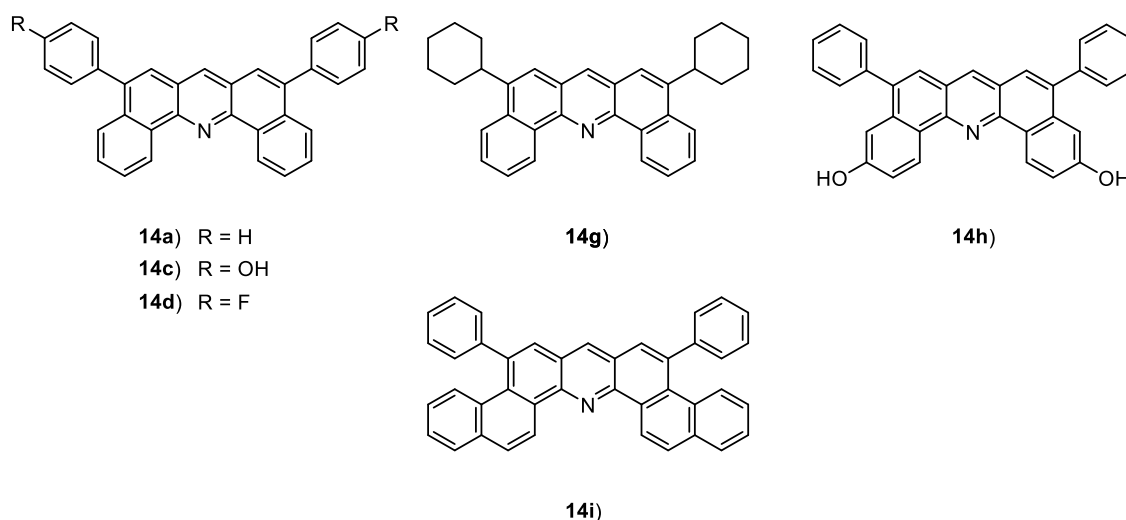


Abbildung 18: Auswahl der Verbindungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften.

2.4 Zykloisomerisierung

Tabelle 17: Spektroskopische Daten von **14a**, **14c**, **14d**, **14g**, **14h**, **14i** im Vergleich.

Verb.	$\lambda_{1,abs}^{max} / \text{nm}$ ($\log \epsilon_{\lambda_{1,abs}^{max}}$)	$\lambda_{2,abs}^{max} / \text{nm}$ ($\log \epsilon_{\lambda_{2,abs}^{max}}$)	$\lambda_{3,abs}^{max} / \text{nm}$ ($\log \epsilon_{\lambda_{3,abs}^{max}}$)	$\lambda_{1,fluo}^{max} / \text{nm}$	$\phi_{fluo}^{[b]}$
14a ^[a]	300 (4.78)	313 (4.87)	347 (4.12)	413	0.43
14c ^[a]	312 (4.92)	349 (4.10)	368 (3.82)	420	0.69
14d ^[a]	299 (4.79)	312 (4.87)	347 (4.11)	413	0.59
14g ^[a]	295 (4.77)	308 (4.88)	326 (4.03)	404	0.45
14h ^[a]	312 (4.87)	349 (4.06)	368 (3.81)	420	0.73
14i ^[a]	303 (4.83),	328 (5.06)	373 (4.11)	431	0.34

^[a]Anregung bei $\lambda = 360 \text{ nm}$, gemessen in CH_2Cl_2 , ^[b]berechnet unter Verwendung von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ als externer Standard ($\phi_{fluo} 0.52$).^[101]

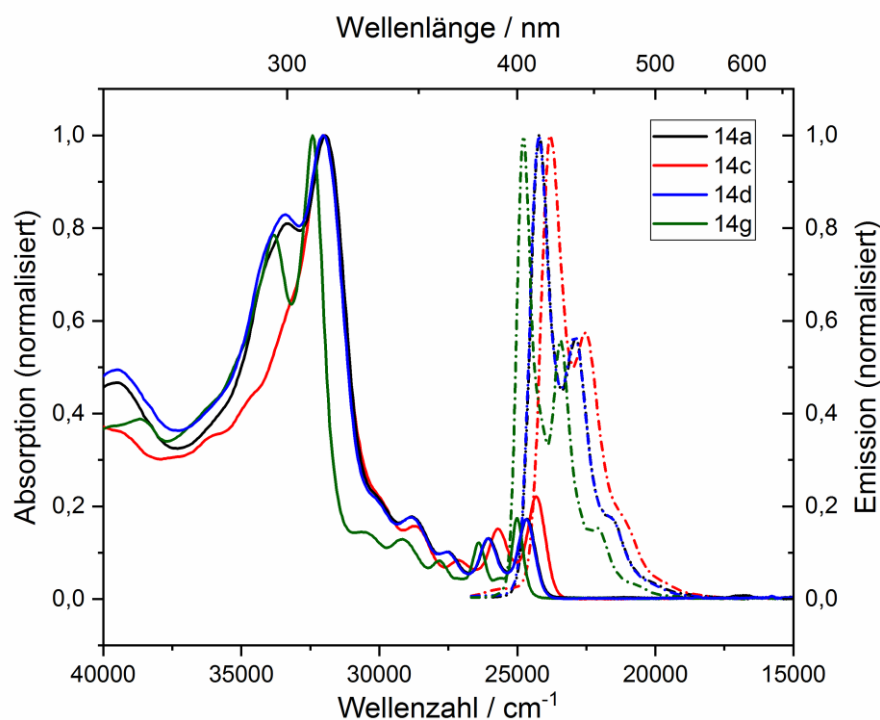


Abbildung 19: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von **14a**, **14c**, **14d** und **14g**.

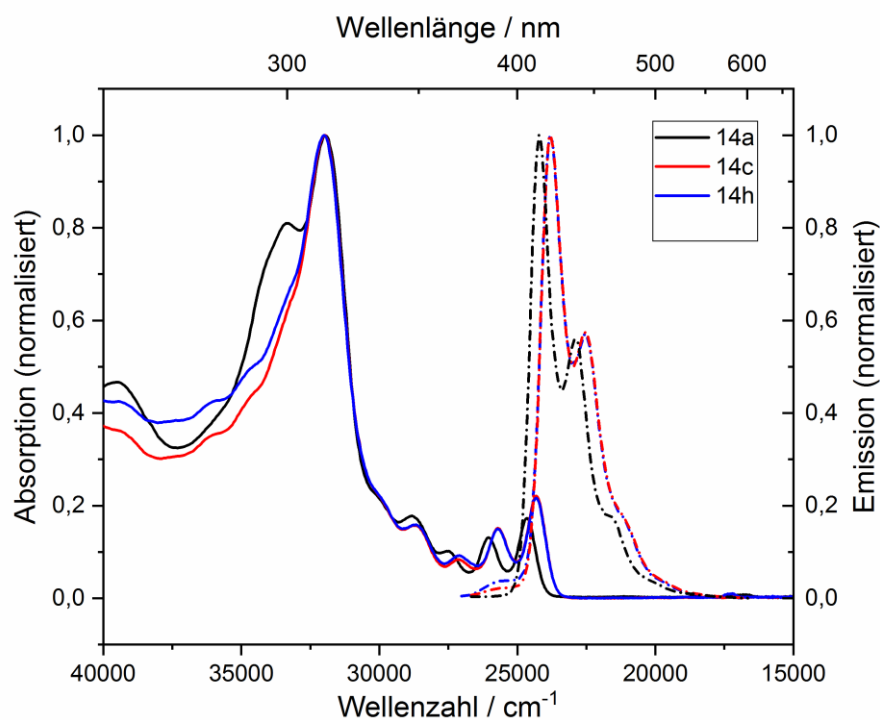


Abbildung 20: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von **14a**, **14c** und **14h**.

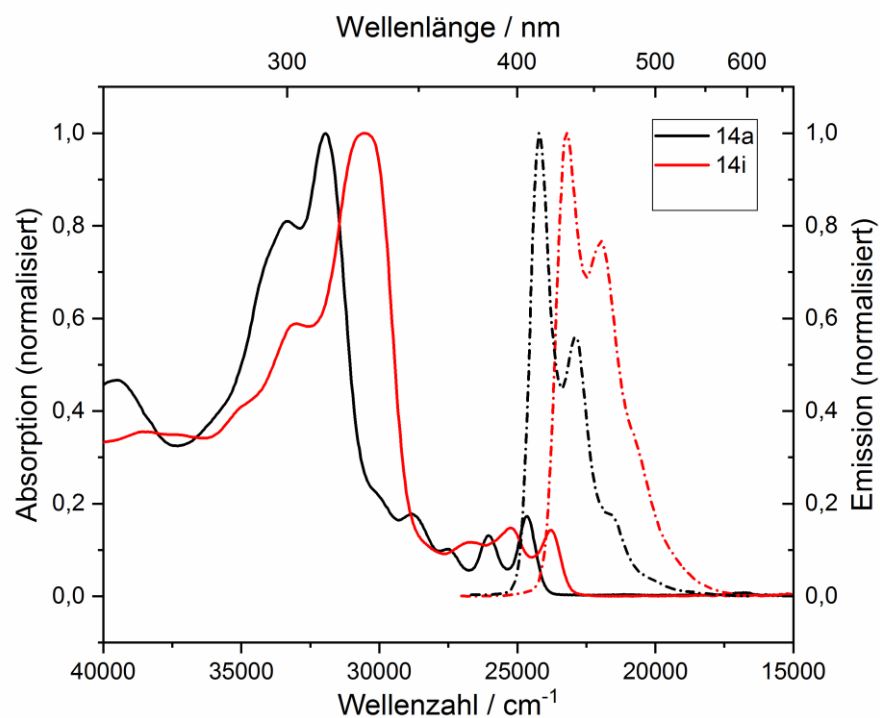


Abbildung 21: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren von **14a** und **14i**.

Vergleicht man die erhaltenen Messdaten der einzelnen Verbindungen miteinander so zeigt sich, dass die Absorptionsspektren die stärksten Banden im Wellenlängenbereich zwischen 295 und 349 nm aufweisen. Kleinere Absorptionsbanden finden sich hingegen im Bereich von 347 und 421 nm. Letztere weisen eine gewisse Feinstruktur auf, die für Dibenzoacridin-Derivate charakteristisch ist.^[123]

Vergleicht man die Spektren der Verbindungen **14a**, **14c**, **14d** und **14g** miteinander, so ist zu erkennen, dass lediglich das Phenol- und das Cyclohexyl-substituierte Produkt (**14c** und **14g**) Verschiebungen der Absorptions- und Emissionsbanden gegenüber denen der Stammverbindung **14a** zeigen. Die Lage und Form der Banden der 4-Fluorphenyl-substituierten Verbindung **14d** und **14a** sind hingegen nahezu identisch. Während die Banden von **14c** gegenüber denen von **14a** rotverschoben sind, zeigt Substanz **14g** eine Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden.

Größere Unterschiede ergeben sich allerdings im Hinblick auf die Quantenausbeuten. In Abhängigkeit von dem Substituenten nehmen diese Werte von 43% bis 73% ein. Während die Ausbeuten des Cyclohexylderivats **14g** mit denen des Phenyl-substituierten Produkts **14a** vergleichbar sind (45% vs. 43%), sind jene der 4-substituierten Phenylderivate mit Werten von 59% und 69% erhöht. Der Effekt scheint für elektronenschiebende Gruppen etwas stärker ausgeprägt zu sein als für elektronenziehende Funktionalitäten (s. Tab. 13, Abb. 17).

Beim Vergleich der Spektren der Derivate mit Hydroxyl-Gruppen lässt sich kein signifikanter Unterschied in der Lage und Form der Absorptions- und Emissionsbanden feststellen. Dementsprechend sind auch die Banden der Verbindung **14h** gegenüber denen von **14a** rotverschoben.

Die Quantenausbeuten beider Stoffe sind mit Werten von 69% (**14c**) und 73% (**14h**) miteinander vergleichbar. Für die optischen Eigenschaften scheint es unerheblich zu sein, ob die funktionellen Gruppen an den freien Phenylringen oder am Grundgerüst gebunden sind (s. Tab. 13, Abb. 18).

Wird das konjugierte System, wie im Falle der Verbindung **14i**, durch zwei Benzolringe erweitert, resultiert daraus eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden gegenüber denen der fünfgliedrigen Referenz **14a** von durchschnittlich 15 nm bzw. 18 nm. Auffällig ist in diesem Zusammenhang auch die Verbreiterung der Absorptionsbanden der Substanz **14i**.

Entsprechend der generierten Messdaten, hat eine Vergrößerung der Grundstruktur um zwei Benzolringe eine Verringerung der Quantenausbeute um ca. 11% zur Folge (s. Tab. 13, Abb. 19).

2.4.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Mit der eingangs entwickelten Synthesestrategie, konnten zehn 5,9-disubstituierte Dibenzo[*c,h*]acridin-Derivate in moderaten bis exzellenten Ausbeuten erzeugt werden. Durch die Inversion der Reihenfolge der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen bei einem ansonsten analogen Synthesepfad, konnten auch die isomeren Dibenzo[*a,j*]acridin zugänglich gemacht und drei Derivate in ausnahmslos guten Ausbeuten hergestellt werden.

Es konnte demnach ein schnelles und effektives Verfahren auf Basis des kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffes 2,3,5,6-Tetrachlorpyridins entwickelt werden, welches mit der Zyklisomerisierungsreaktion als Hauptsyntheseschritt der Methode einen atomökonomischen und lösungsmittelfreien Zugang zu diesen interessanten Substanzen ermöglicht. Darüber hinaus konnten die optischen Eigenschaften einiger ausgewählter Dibenzo[*c,h*]acridin-Derivate mit Hilfe von UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsmessungen bestimmt werden. Die Quantenausbeuten der Produkte variieren stark in Abhängigkeit der Substituenten und des zugrundeliegenden kondensierten Systems und wurden mit Werten zwischen 34% und 70% bestimmt. Während die Derivate mit elektronenschiebenden Hydroxylgruppen mit 69% und 73% die höchsten Quantenausbeuten lieferten, führte die Erweiterung der π -konjugierten kondensierten Grundstruktur um zwei weitere Benzoleinheiten zu einer Verminderung der Quantenausbeute gegenüber der 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridins **14a** um 11% und zeigte mit 34% die geringsten Werte.

3 Zusammenfassung und Fazit der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in insgesamt fünf Projekten die Darstellung der eingangs genannten Zielverbindungen (s. Abb. 1) unter Entwicklung von Synthese-strategien, die jeweils einen 2-3-stufigen Syntheseprozess beinhalten und sich auf kommerziell erhältliche, (poly)halogenierte Pyridin-Derivate gründen, angestrebt.

Die Bearbeitung der entwickelten Projekte hat gezeigt, dass die Kombination von Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen, zur Erzeugung von (hoch)-funktionalisierten, Pyridin-basierten Synthesebausteinen, mit verschiedenen Strategien zur Zyklisierung dieser Startmaterialien, die Synthese von polyzyklischen hetero-aromatischen Verbindungen mit bis zu sieben kondensierten Ringen ermöglicht. In diesem Kontext wurden drei verschiedene Zyklisierungsmethoden vorgestellt.

Neben Palladium-katalysierten Buchwald-Hartwig-Reaktionen (s. Kapitel 2.2), wurden auch säurevermittelte Stoffumwandlungen in Form von Alkynyl-Carbonyl-Metathese-Reaktionen und Zyklisierungen (Kapitel 2.3 und 2.4) zur Darstellung Pyridin-basierter PAKs durchgeführt.

Im Zuge der praktischen Umsetzung der vorgesehenen Synthesen, wurden in Summe 108 vorwiegend unbekannte Verbindungen mit elektronenschiebenden und -ziehenden, sowie teils sterisch anspruchsvollen Substituenten in überwiegend guten bis sehr guten Ausbeuten erzeugt.

Alle geplanten Synthesen konnten, abgesehen von wenigen Einschränkungen, mit Erfolg durchgeführt werden. Die große Toleranz der durchgeführten chemo- und regioselektiven Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen gegenüber einer großen Anzahl an funktionellen Gruppen und die kommerzielle Verfügbarkeit einer Vielzahl an Boronsäuren, Alkinen und Aminen ermöglichte die Präparation eines umfangreichen Spektrums an Pyridin-basierten Ausgangsstoffen und damit auch Endprodukten. In diesem Zusammenhang konnten umfangreiche Substanzbibliotheken mit einer großen Bandbreite angelegt werden.

Alle erzeugten Produkte wurden vollständig charakterisiert und teilweise hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. In diesem Kontext wurden UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsmessungen der Lösungen einiger 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol- und Dibenzo[*c,h*]acridin-Derivate durchgeführt. Die spektroskopischen Daten der einzelnen Verbindungen wurden graphisch und tabellarisch dargestellt und miteinander verglichen. Dabei zeigten gerade die Dibenzo[*c,h*]acridine sehr hohe Quantenausbeuten von bis zu 73% (s. Tabelle 13).

Die eingangs formulierten Ziele dieser Arbeit konnten damit erreicht werden.

IV Literaturverzeichnis

- [1] M. Baumann, I. R. Baxendale, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2265.
- [2] P. Kiuru, J. Yli-Kauhialuoma in *Heterocycles in Natural Product Synthesis* (Hrsg.: K. C. Majumdar, S. K. Chattopadhyay), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**, S. 267–297.
- [3] G. Sachs, J. M. Shin, C. W. Howden, *Aliment. Pharmacol. Ther.* **2006**, 23 Suppl 2, 2.
- [4] J. J. Piwinski, J. K. Wong, M. J. Green, A. K. Ganguly, M. M. Billah, R. E. West, W. Kreutner, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 457.
- [5] a) B. C. C. Cantello, M. A. Cawthorne, G. P. Cottam, P. T. Duff, D. Haigh, R. M. Hindley, C. A. Lister, S. A. Smith, P. L. Thurlby, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 3977; b) B. C.C. Cantello, M. A. Cawthorne, D. Haigh, R. M. Hindley, S. A. Smith, P. L. Thurlby, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, 4, 1181.
- [6] Martina S. D., Vesta K. S., Ripley T. L., *Ann Pharmacother.* **2005**, 854.
- [7] D. C. Hooper, *Drugs* **1999**, 58, 6.
- [8] A.-Y. Guan, C.-L. Liu, X.-F. Sun, Y. Xie, M.-A. Wang, *Bioorg. Med. Chem.* **2016**, 24, 342.
- [9] G. P. Lahm, D. Cordova, J. D. Barry, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 4127.
- [10] a) K. Kiriya, Y. Itazu, S. Kagabu, K. Nishimura, *J. Pestic. Sci.* **2003**, 28, 8; b) K. Shiokawa, S.-i. Tsuboi, K. Iwaya, K. Moriya, *J. Pestic. Sci.* **1994**, 19, 329.
- [11] P. J. Mink, C. A. Kimmel, A. A. Li, *J. Toxicol. Environ. Health, Part B* **2012**, 15, 281.
- [12] K. Sugimoto, *Agrochem. Jpn.* **2002**, 14.
- [13] T. M. Brady, B. Cross, R. F. Doehner, J. Finn, D. L. Ladner in *ACS Symposium Series* (Hrsg.: D. R. Baker, J. G. Fenyes, G. S. Basarab, D. A. Hunt), American Chemical Society, Washington, DC, **1998**, S. 30–37.
- [14] a) S. Takahashi, K. Shudo, T. Okamoto, K. Yamada, Y. Isogai, *Phytochemistry* **1978**, 17, 1201; b) T. Okamoto, K. Shudo, S. Takahashi, T. Yatsunami, Y. O. Isogai, K. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, 26, 3250.
- [15] P. McDougall, *Phillips_McDougall Agriservice*, Midlothain, UK, **2014**.
- [16] Z.-Y. Wang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chin. Chem. Lett.* **2018**.
- [17] H. Sasabe, E. Gonmori, T. Chiba, Y.-J. Li, D. Tanaka, S.-J. Su, T. Takeda, Y.-J. Pu, K.-i. Nakayama, J. Kido, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5951.
- [18] S.-J. Su, T. Chiba, T. Takeda, J. Kido, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2125.
- [19] a) M. Ichikawa, T. Kawaguchi, K. Kobayashi, T. Miki, K. Furukawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 221; b) H. Oh, C. Lee, S. Lee, *Organ. Electron.* **2009**, 10, 163.
- [20] a) V. V. Jarikov, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 244103; b) V. V. Jarikov, K. P. Klubek, L.-S. Liao, C. T. Brown, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 74914.
- [21] a) D.-S. Leem, S.-Y. Kim, J.-J. Kim, M.-H. Chen, C.-I. Wu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12, J8; b) Y. J. Bing, L. M. Leung, G. Menglian, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6361.
- [22] Y. Sun, L. Duan, D. Zhang, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 1881.

- [23] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18042.
- [24] J. Ludwig, C. Schindler, *Synlett* **2017**, 28, 1501.
- [25] a) L. Claisen, A. Claparède, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, 14, 2460; b) L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 655.
- [26] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 2345.
- [27] C. Mannich, W. Krösche, *Pharm. Med. Chem.* **1912**, 250, 647.
- [28] a) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98; b) O. Diels, K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1929**, 62, 2081; c) O. Diels, K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1929**, 62, 2087; d) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 470, 62.
- [29] a) A. Borodin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 552; b) A. Wurtz, *J. Prakt. Chem.* **1872**, 5, 457; c) C. A. Wurtz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1872**, 436; d) C. A. Wurtz, *C. R. Acad. Sci.* **1872**, 1361.
- [30] a) C. Friedel, J.-M. Crafts, *Compt. Rend.* **1877**, 1392; b) C. Friedel, J.-M. Crafts, *Compt. Rend.* **1877**, 1450.
- [31] a) G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1955**, 1654; b) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1954**, 87, 1318.
- [32] a) V. Grignard, *Compt. Rend.* **1900**, 1322; b) V. Grignard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1901**, 835.
- [33] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422.
- [34] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144a.
- [35] K. Tamao, Y. Kiso, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9268.
- [36] J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1718.
- [37] M. Uchino, K. Asagi, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 84, 93.
- [38] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *BCSJ* **1971**, 44, 581.
- [39] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320.
- [40] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009.
- [41] S. Baba, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6729.
- [42] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4992.
- [43] N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437.
- [44] N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [45] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.
- [46] a) A. Suzuki, *Heterocycles* **2010**, 80, 15; b) A. Suzuki, *Chem. Comm.(Cambridge, U. K.)* **2005**, 4759; c) A. Suzuki, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2004**, 80, 359; d) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.
- [47] a) W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 1; b) Z. Zhao, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2523.
- [48] a) O. Baudoin, D. Guénard, F. Guéritte, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 9268; b) M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6458; c) M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 164; d) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508.

- [49] a) F. R. Bean, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4415; b) H. C. Brown, T. E. Cole, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316; c) H. C. Brown, M. Srebnik, T. E. Cole, *Organometallics* **1986**, *5*, 2300; d) W. Seaman, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 711.
- [50] a) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3834; b) R. Köster, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 179.
- [51] a) A.-L. Auvinet, J. P. A. Harrity, G. Hilt, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3893; b) Y. Yamamoto, J.-i. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3712; c) Y. Yamamoto, J.-i. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11501; d) G. Hilt, P. Bolze, *Synthesis* **2005**, *2005*, 2091; e) J. E. Moore, M. York, J. P. Harrity, *Synlett* **2005**, 860; f) P. M. Delaney, D. L. Browne, H. Adams, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 866; g) M. W. Davies, C. N. Johnson, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3525.
- [52] C. Glaser, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1870**, *154*, 137.
- [53] a) A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901; b) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969.
- [54] a) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1144; b) G. Mann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13109; c) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1348; d) J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2046; e) J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. I. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5575; f) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609.
- [55] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154.
- [56] a) K. L. Bray, G. C. Lloyd-Jones, M. P. Muñoz, P. A. Slatford, E. H. P. Tan, A. R. Tyler-Mahon, P. A. Worthington, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2006**, *12*, 8650; b) I. Nakamura, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127; c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 695.
- [57] J. Hofmann, G. Zimmermann, K.-H. Homann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1995**, *1995*, 841.
- [58] a) K. L. Bray, J. P. H. Charmant, I. J. S. Fairlamb, G. C. Lloyd-Jones, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2001**, *7*, 4205; b) J. Godeau, F. Fontaine-Vive, S. Antoniotti, E. Duñach, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2012**, *18*, 16815; c) L. A. Goj, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11133; d) M. M. Hansmann, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 2593; e) Y. Yamamoto, Y.-i. Nakagai, N. Ohkoshi, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6372.
- [59] a) G.-Y. Lin, C.-W. Li, S.-H. Hung, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5059; b) X. Zhang, L. Jiang, S. Li, K. Wang, *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1115*, 56; c) L. Añorbe, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2004**, *10*, 4938; d) V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2004**, *10*, 4556.
- [60] J. Pérez Sestelo, L. A. Sarandeses, M. M. Martínez, L. Alonso-Marañón, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 5733.
- [61] a) S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W.-L. Lam, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2227; b) A. Fürstner, V. Mamane, G. Seidel, D. Laurich in *Organic Syntheses*, John Wiley & Sons,

- Inc, Hoboken, NJ, USA, **2003**, S. 103–110; c) A. Flader, S. Parpart, P. Ehlers, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 3216.
- [62] a) S. Boldt, S. Parpart, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 4575; b) M. Mandal, R. Balamurugan, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 1453; c) A. N. Shestakov, A. S. Pankova, M. A. Kuznetsov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 1103; d) Y. Xiang, Z. Li, L.-N. Wang, Z.-X. Yu, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 7633.
- [63] L. Alonso-Marañón, L. A. Sarandeses, M. M. Martínez, J. Pérez Sestelo, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 500.
- [64] C. González-Rodríguez, L. Escalante, J. A. Varela, L. Castedo, C. Saá, *Organic Lett.* **2009**, *11*, 1531.
- [65] a) M. Curini, F. Epifano, F. Maltese, O. Rosati, *Synlett* **2003**, 552; b) R. P. Hsung, C. A. Zifcsak, L.-L. Wei, C. J. Douglas, H. Xiong, J. A. Mulder, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1237; c) K. Miura, K. Yamamoto, A. Yamano, K. Ito, H. Kinoshita, J. Ichikawa, A. Hosomi, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 766; d) J. U. Rhee, M. J. Krische, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2493; e) A. Saito, J. Kasai, Y. Odaira, H. Fukaya, Y. Hanzawa, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5644; f) A. Saito, M. Umakoshi, N. Yagyu, Y. Hanzawa, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1783.
- [66] T. Jin, Y. Yamamoto, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3137.
- [67] T. Jin, Y. Yamamoto, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5259.
- [68] T. Jin, F. Yang, C. Liu, Y. Yamamoto, *Chem. Comm. (Cambridge, U.K.)* **2009**, 3533.
- [69] L.-P. Liu, D. Malhotra, R. S. Paton, K. N. Houk, G. B. Hammond, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 9132.
- [70] L. Liu, B. Xu, G. B. Hammond, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 606.
- [71] a) A. Hantzsch, *Chem. Ber.* **1881**, 1637; b) R. L. Frank, R. P. Seven, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2629; c) H. Bönemann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, 505; d) B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085; e) I. Linder, M. Gerhard, L. Schefzig, M. Andrä, C. Bentz, H.-U. Reissig, R. Zimmer, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 6070; f) M. Ohashi, I. Takeda, M. Ikawa, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18018.
- [72] a) C. Marti, J. Irurre, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, E. Brillas, L. Fajari, C. Aleman, L. Julia, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6200; b) A. Schmidt, T. Mordhorst, M. Nieger, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3788; c) G. Sandford, R. Slater, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, A. Vong, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7208.
- [73] a) S. M. Manolikakes, N. M. Barl, C. Sämann, P. Knochel, *Z. Naturforsch. B* **2013**, *68*, 411; b) F. Mongin, G. Quéguiner, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4059; c) P. C. Gros, Y. Fort, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 4199.
- [74] S. Reimann, P. Ehlers, A. Petrosyan, S. Kohse, A. Spannenberg, A. E. Surkus, T. V. Ghochikyan, A. S. Saghyian, S. Lochbrunner, O. Kühn et al., *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1987.
- [75] S. Reimann, P. Ehlers, L. Ohlendorf, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1510.
- [76] S. Reimann, P. Ehlers, S. Parpart, A. Surkus, A. Spannenberg, P. Langer, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5371.
- [77] R. Perdomo Rivera, P. Ehlers, L. Ohlendorf, E. Torres Rodríguez, A. Villinger, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 990.

- [78] P. Ehlers, A. Hakobyan, A. Neubauer, S. Lochbrunner, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1849.
- [79] P. Ehlers, A. Neubauer, S. Lochbrunner, A. Villinger, P. Langer, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1618.
- [80] P. Ehlers, A. Petrosyan, A. Neubauer, T. Bröse, S. Lochbrunner, T. V. Ghochikyan, A. S. Saghyan, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 8627.
- [81] P. Ehlers, S. Reimann, S. Erfle, A. Villinger, P. Langer, *Synlett* **2010**, 2010, 1528.
- [82] S. Reimann, S. Parpart, P. Ehlers, M. Sharif, A. Spannenberg, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 6832.
- [83] S. Bhavani, D. Rambabu, M. V. B. Rao, M. Pal, *Arabian J. Chem.* **2016**.
- [84] A. Petrosyan, P. Ehlers, A.-E. Surkus, T. V. Ghochikyan, A. S. Saghyan, S. Lochbrunner, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 1442.
- [85] T. K. Chen, W. T. Flowers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1139.
- [86] a) Kumar Eyunni V K Suresh, Etukala Jagan R, Ablordeppey Seth Y, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2008**, 538; b) R. S. Alekseyev, A. V. Kurkin, M. A. Yurovskaya, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, 45, 889; c) R. Cao, W. Peng, Z. Wang, A. Xu, *CMC* **2007**, 14, 479.
- [87] A. D. Wadsworth, B. J. Naysmith, M. A. Brimble, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 97, 816.
- [88] C. Moquin, M. Guyot, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5047.
- [89] C. Moquin-Pathey, M. Guyot, *Tetrahedron* **1989**, 45, 3445.
- [90] T. Oda, J.-S. Lee, Y. Sato, Y. Kabe, S. Sakamoto, H. Handa, R. E. P. Mangindaan, M. Namikoshi, *Mar. Drugs* **2009**, 7, 589.
- [91] J.-S. Kim, K. Shin-ya, K. Furihata, Y. Hayakawa, H. Seto, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3431.
- [92] a) K. Shin-Ya, J. S. Kim, K. Furihata, Y. Hayakawa, H. Seto, *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2000**, 2, 121; b) T. M. Dawson, V. L. Dawson, *Nat. Neurosci.* **2005**, 1058; c) F. Gardoni, M. Di Luca, *Eur. J. Pharmacol.* **2006**, 545, 2.
- [93] a) C. Tang, R. Bi, X. Cao, C. Fan, Y. Tao, S. Wang, H. Zhang, W. Huang, *RSC Adv.* **2015**, 5, 65481; b) C. Tang, R. Bi, Y. Tao, F. Wang, X. Cao, S. Wang, T. Jiang, C. Zhong, H. Zhang, W. Huang, *Chem. Comm. (Cambridge, U.K.)* **2015**, 51, 1650.
- [94] T. H. Kim, S. M. Kim, Y. M. Baek, H. M. Kim, H. C. Park, J. Y. Shin, KR 2013103180, **2013**.
- [95] T. H. Kim, S. M. Kim, Y. M. Beak, H. M. Kim, H. C. Park, J. Y. Shin, WO2013133575, **2013**.
- [96] T. H. Kim, H. S. Son, Y. M. Baek, KR 2012098561, **2012**.
- [97] a) N. N. Borisov, R. S. Sagitullin, A. N. Kost, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1972**, 8, 46; b) N. N. Borisov, R. S. Sagitullin, A. N. Kost, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1972**, 48; c) A. N. Kost, R. S. Sagitullin, T. V. Mel'nikova, G. V. Kaplun, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1972**, 1368; d) Y. N. Portnov, S. N. Bulaga, V. G. Zabrodnyaya, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1992, 899; e) R. S. Sagitullin, T. V. Mel'nikova, A. N. Kost, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* **1974**, 118; f) V. G. Zabrodnyaya, Y. N. Portnov, V. G. Voronin, A. N. Kost, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1980**, 1356.
- [98] T. Q. Hung, N. N. Thang, D. H. Hoang, T. T. Dang, K. Ayub, A. Villinger, S. Lochbrunner, G.-U. Flechsig, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 1007.
- [99] T. Q. Hung, T. T. Dang, J. Janke, A. Villinger, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 1375.

- [100] L. Ohlendorf, J. E. D. Velandia, K. Kónya, P. Ehlers, A. Villinger, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 1758.
- [101] K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi, S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 9850.
- [102] K. Bera, S. Sarkar, S. Jalal, U. Jana, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 8780.
- [103] K. C. M. Kurtz, R. P. Hsung, Y. Zhang, *Organic Lett.* **2006**, 8, 231.
- [104] Y. Jung, I. Kim, *Org. Lett.* **2015**, 17, 4600.
- [105] S. Parpart, S. Boldt, P. Ehlers, P. Langer, *Org. Lett.* **2018**, 20, 122.
- [106] M. Tamano, T. Enokida, JP 09020886, **1995**.
- [107] R. Shibuya, T. Kondo, J. Nakamura, *ChemCatChem* **2018**, 10, 2019.
- [108] a) A. W. Cuthbert, L. J. MacVinish, *Br. J. Pharmacol.* **2003**, 140, 81; b) S. Singh, C. A. Syme, A. K. Singh, D. C. Devor, R. J. Bridges, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2001**, 296, 600.
- [109] J. Wang, W. Chen, S. Zuo, L. Liu, X. Zhang, J. Wang, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 12334.
- [110] J. Wang, S. Zuo, W. Chen, X. Zhang, K. Tan, Y. Tian, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 8217.
- [111] H. Yu, J. Li, Z. Kou, X. Du, Y. Wei, H.-K. Fun, J. Xu, Y. Zhang, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2989.
- [112] J. Roose, A. C. S. Leung, J. Wang, Q. Peng, H. H.-Y. Sung, I. D. Williams, B. Z. Tang, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6106.
- [113] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, *Green Chem.* **1999**, 1, 127.
- [114] J. P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 2342.
- [115] J. B. Milne, T. J. Parker, *J. Solution Chem.* **1981**, 10, 479.
- [116] a) D. Pavicic, C. Rothe, V. Jankus, R. Luschtinetz, J. Ganier, *PCT Int. Appl.* **2017**, 86; b) S. Runge, C. Rothe, J. Frey, U. Goelfert, *Eur. Pat. Appl.* **2018**, 44; c) J. Ganier, C. Rothe, V. Senkovskyy, *Eur. Pat. Appl.* **2017**, 88; d) V. V. Jarikov, *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2004**, 108.
- [117] G. K. Kar, I. Sami, J. K. Ray, *Chem. Lett.* **1992**, 21, 1739.
- [118] a) P. Jacquignon, J. Andre, F. Perin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2131; b) J. André, P. Jacquignon, N. P. Buu-Hoï, F. Périn, *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, 8, 529.
- [119] B. Mills, K. Schofield, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4213.
- [120] J. Cymerman-Craig, J. W. Loder, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4309.
- [121] N. P. Buu-Hoï, R. Royer, M. Hubert-Habart, *J. Chem. Soc.* **1955**, 0, 1082.
- [122] L. Bauer, J. Cymerman, W. J. Sheldon, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3311.
- [123] a) V. Zanker and P. Schmid, *Chem. Ber.* **1959**, 615; b) V. Zanker and W. Schmid, *Chem. Ber.* **1957**, 2253.

V Anhang

V.1 Experimentalteil - Generelle Aspekte

Alle Palladium-katalysierten Reaktionen wurden in Ofen-getrockneten Druck- oder Schlenk-Rohren unter Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas kam Argon zum Einsatz. Es wurden ausschließlich kommerziell erhältliche und getrocknete Lösungsmittel von Acros Organics verwendet. Alle eingesetzten Chemikalien, die nicht eigens synthetisiert wurden, entsprachen p. A.-Qualität, stammten aus kommerziellen Quellen und wurden ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet.

Die Aufreinigung der resultierenden Produktgemische erfolgte mittels säulenchromatographischer Verfahren unter Verwendung von Silicagel (40-63 μm mesh) von VWR mit Laufsystemen bestehend aus Heptan und Dichlormethan bzw. Heptan und Ethylacetat.

Der jeweilige Reaktionsverlauf, sowie die Qualität der säulenchromatographischen Trennung wurden mittels dünnenschichtchromatographischer Verfahren unter Nutzung von Silicagel-60-F₂₅₄-Platten der Firma Merck verfolgt und geprüft.

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte der festen Reaktionsprodukte wurde eine Micro-Hot-Stage GalenTM III von Cambridge Instruments genutzt. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit Geräten der Typen Bruker AVANCE 250, 300 und 500 MHz erfasst. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software MestReNova.

Die Aufnahme der IR-Spektren wurde mit einem Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific oder mit einem Alpha-II FT-IR-Spektrometer von Bruker bewerkstelligt. Die Messdaten der jeweiligen Proben wurden dabei sowohl unter Nutzung der ATR-Aufnahmetechnik, als auch durch die Vermessung von KBr-Presslingen generiert.

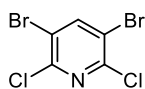
Die Massenspektrogramme wurden mit einem Hewlett-Packard HPGC-MS 5890/5972 Instrument (EI, 70 eV) mit GC-Inlet oder mit Hilfe eines MX-1321 Instruments (EI, 70 eV) mit Direkt-Inlet erhalten.

Die Röntgenkristallographischen Daten wurden wiederum entweder mit einem Bruker D8 QUEST Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II-CCD-Diffraktometer bestimmt.

Während die Aufnahme der UV-Übersichtsspektren mit einem Lambda 2 UV-Spektrometer der Marke Perkin-Elmer oder einem Cary 60 UV/Vis-Spektrometer von Agilent Technologies erfolgte, wurden die Fluoreszenzdaten mit einem Cary Eclipse Fluoreszenz-Spektrometer von Agilent Technologies aufgenommen. Die benutzten Lösungsmittel (Acetonitril und Dichlormethan) waren von spektroskopischer Reinheit (spectrophotometric grade) und wurden von Alfa Aesar oder Acros Organics bezogen. Als externer Standard kam Chinin-Hemisulfat-Monohydratsalz von Sigma Aldrich zum Einsatz.

V.2 Experimentalteil - Synthesevorschriften und Produktcharakteristiken

Kapitel 2.1

3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**)

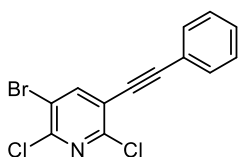
Die Verbindung **1** konnte mit Hilfe der in der Literatur beschriebenen Synthesevorschrift^[45] als farbloser und kristalliner Feststoff; **Smp.**: 90-91 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.15 (s, 1H, CH_{Pyr}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 119.0 (C_{Pyr}), 146.6 (CH_{Pyr}), 148.7 (C_{Pyr}) ppm. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 309 ([C₅H⁸¹Br²³⁵Cl₂N]⁺, [C₅H⁸¹Br⁷⁹Br³⁷Cl³⁵ClN]⁺ und [C₅H⁷⁹Br²³⁵Cl₂N]⁺, 30), 307 ([C₅H⁸¹Br⁷⁹Br³⁵Cl₂N]⁺ und [C₅H⁷⁹Br²³⁷Cl³⁵ClN]⁺, 88), 305 ([C₅H⁷⁹Br²³⁵Cl₂N]⁺, 100), 303 (38), 272 (9), 270 (13), 226 (12), 224 (7), 147 (8), 145 (13), 110 (12).

Synthesevorschrift 1 – Darstellung von 5-Alkynyl-3-brom-2,6-dichlorpyridin (2**)**

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) (0.33 mmol, 1.0 Äq.), Phenylacetylen (0.4 mmol, 1.2 Äq.), PdCl₂(CH₃CN)₂ (3mol%), ^tBuXPhos (6mol%), CuI (5mol%) und 3 mL 1,4-Dioxan befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Der Ansatz wird auf 80 °C erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion, wird das rohe Reaktionsgemisch aus Wasser und Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung (Brine) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird schließlich abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wird in Silica-Gel aufgenommen und säulenchromatographisch unter Verwendung eines Laufsystems bestehend aus Heptan und Dichlormethan in seine Komponenten aufgetrennt. Es wird Silicagel der Qualität 40-63 µm mesh von VWR verwendet.

3-Brom-2,6-dichlor-5-(phenylethynyl)pyridin (**2**)

Das Produkt **2** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 1 ausgehend von 101 mg 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) und 43.5 µL Phenylacetylen als gelblicher Feststoff in Ausbeuten von 50% (54 mg); **Smp.**: 130-132 °C erhalten werden.

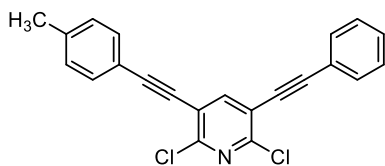
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.76-7.53 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.40-7.34 (m, 3H, CH_{Ph}) ppm. **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ = 149.6, 148.3 (C_{Ar/Hetar}), 145.6 (CH_{Pyr}), 131.8, 129.7, 128.6 (CH_{Ph}), 121.5, 120.7, 118.1 (C_{Ar/Hetar}), 98.8, 82.2 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2217 (m), 1508 (w), 1488 (m), 1441 (w), 1393 (m), 1340 (m), 1270 (m), 1127 (m), 1156 (m), 1102 (s), 1084 (s), 907 (m), 833 (w), 784 (m), 752 (s), 686 (s), 673 (m), 683 (w), 589 (w), 529 (m), 512 (m), 439 418 (w), 385 (w) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 327 ([C₁₆H₆⁸¹Br³⁵Cl₂NO]⁺ und [C₁₆H₆⁷⁹Br³⁷Cl³⁵Cl]⁺, 100), 326 (10), 325 ([C₁₆H₆⁷⁹Br³⁵Cl₂NO]⁺, 61), 213 (10), 212 (5), 211 (32), 210 (3), 176 (14), 175 (11), 160 (5), 150 (10), 149 (6), 135 (2), 133 (3), 123 (4), 111 (3), 110 (3), 98 (5), 92 (5), 77 (3), 75 (11), 74 (6), 51 (4), 50(3). **HR-MS (EI):** berechnet für C₁₆H₆⁷⁹Br³⁵Cl₂NO

([M]⁺) 324.90552, gefunden 324.90549; berechnet für C₁₆H₆⁸¹Br³⁵Cl₂NO ([M]⁺) 326.90347, gefunden 326.90308; berechnet für C₁₆H₆⁸¹Br³⁷Cl³⁵CINO ([M]⁺) 328.90052, gefunden 328.90066; berechnet für C₁₆H₆⁸¹Br³⁷Cl₂NO ([M]⁺) 330.89757, gefunden 330.89823.

Synthesevorschrift 2 - Darstellung von 2,6-Dichlor-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (3**)**

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 3-Brom-2,6-dichlor-5-(phenylethynyl)pyridin (**2**) (0.31 mmol, 1.0 Äq.), 4-Methylphenylacetylen (0.34 mmol, 1.1 Äq.), Pd(dba)₂ (2mol%), HP(^tBu)₃BF₄ (2mol%), Triethylamin (1.22 mmol, 4.0 Äq.) und 3 mL THF befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur für 20 h nachgerührt. Nach beendeter Reaktion, wird das rohe Reaktionsgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

2,6-Dichlor-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**3**)

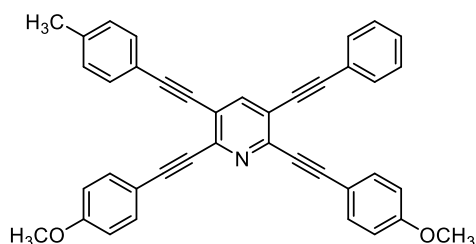


Das Produkt **3** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 2 ausgehend von 100 mg 3-Brom-2,6-dichlor-5-(phenylethynyl)pyridin (**2**) und 4-Methylphenylacetylen 42.7 µL als gelblicher Feststoff in Ausbeuten von 77% (85 mg); **Smp.:** 132-133 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.61-7.54 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.46 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.42-7.36 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.19 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.39 (s, 3H, CH₃) ppm.
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.5, 149.4 (C_{Ar/Hetar}), 144.7 (CH_{Pyr}), 140.0 (C_{Ar/Hetar}), 131.9, 131.9, 129.6, 129.4, 128.7 (CH_{Ar}), 122.0, 119.6, 119.3, 118.9 (C_{Ar/Hetar}), 98.7 98.2 82.9, 82.4 (C_{Alkin}), 21.8 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2956 (w), 2920 (w), 2854 (w), 2208 (m), 1572 (w), 1502 (m), 1487 (m), 1443 (m), 1392 (m), 1382 (s), 1275 (m), 1227 (m), 1155 (m), 1107 (s), 1066 (m), 1003 (m), 987 (m), 910 (s), 810 (s), 789 (m), 752 (vs), 732 (s), 683 (s), 677 (s), 640 (s), 613 (s), 561 (m), 528 (vs) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 365 ([C₂₂H₁₃³⁷Cl₂NO]⁺, 11), 364 (15), 363 ([C₂₂H₁₃³⁷Cl³⁵CINO]⁺, 66), 362 (25), 361 ([C₂₂H₁₃³⁵Cl₂NO]⁺, 100), 290 (19), 289 (11), 288 (23), 263 (8), 181 (16), 145 (8), 139 (9), 131 (15). **HR-MS (EI, 70 eV):** berechnet für C₂₂H₁₃NCl₂ (M⁺): 361.04196, gefunden 361.04161; berechnet für C₂₂H₁₃NCl³⁷Cl (M⁺): 363.03901, gefunden 363.03870; berechnet für C₂₂H₁₃N³⁷Cl₂ (M⁺): 365.03606, gefunden 365.03696.

Synthesevorschrift 3 – Darstellung von 2,6-Bis((4-methoxyphenyl)ethinyl)-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**4**)

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 2,6-Dichlor-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**3**) (0.28 mmol, 1.0 Äq.), 4-Methoxyphenylacetylen (1.02 mmol, 3.7 Äq.), PdCl₂(CH₃CN)₂ (5mol%), XPhos (10mol%), CuI (5mol%), Triethylamin (0.90 mmol, 3.2 Äq.) und 3 mL 1,4-Dioxan befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Der Ansatz wird auf 80 °C erhitzt und für 20 h nachgerührt. Nach beendeter Reaktion, wird das rohe Reaktionsgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

2,6-Bis((4-methoxyphenyl)ethinyl)-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**4**)

Das Produkt **4** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 3 ausgehend von 100 mg 2,6-Dichlor-3-(phenylethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**3**) und 120 µL 4-Methoxyphenyl-acetylen als oranger Feststoff in Ausbeuten von 99% (151 mg); **Smp.:** 188-189 °C erhalten werden.

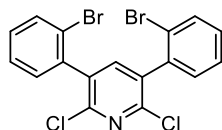
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.59 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.58 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.61-7.56 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.48 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.41-7.35 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.18 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.88 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.88 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 2.39 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 160.7, 143.8, 143.7 (C_{Ar/Hetar}), 141.1, 139.5, 134.0, 131.8, 131.8, 129.4, 129.2, 128.6 (CH_{Ar/Hetar}), 122.7, 121.1, 120.9, 119.6, 114.4, 114.3 (C_{Ar/Hetar}), 114.3 (CH_{Ar/Hetar}), 97.8, 97.4, 95.8, 95.8, 87.1, 87.0, 85.8, 85.2 (C_{Alkin}), 55.4 (OCH₃), 55.4 (OCH₃), 21.7 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2934 (w), 2200 (w), 1725 (w), 1603 (m), 1566 (w), 1508 (s), 1456 (m), 1440 (m), 1410 (m), 1290 (m), 1246 (s), 1174 (m), 1157 (s), 1105 (m), 1030 (s), 924 (m), 820 (vs), 802 (s), 752 (vs), 689 (s), 577 (m), 528 (vs) cm⁻¹. **MS (ESI, 70 eV):** *m/z* (%) = 554 (18), 553 ([C₄₀H₂₇NO₂]⁺, 49), 276 (5), 207 (9), 84 (5), 57 (5), 44 (51), 43 (9), 40 (100). **HR-MS (ESI, 70 eV):** berechnet für C₄₀H₂₇NO₂ (M+H⁺): 554.21146, gefunden 554.21119.

Kapitel 2.2

Synthesevorschrift 4 - Darstellung von 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (5)

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) (0.92 mmol, 1.0 Äq.), 2-Bromphenylboronsäure (2.0 mmol, 2.2 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5 mol%), NaOH (5.5 mmol, 6.0 Äq.), 14 mL 1,4-Dioxane und 2 mL Wasser befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Der Ansatz wird auf 100 °C erhitzt und für 18 h nachgerührt. Nach beendeter Reaktion, wird das rohe Reaktionsgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**)

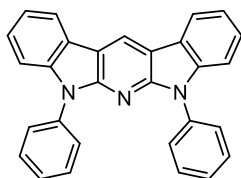


Das Produkt **5** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 4 ausgehend von 280 mg 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin (**1**) und 405 mg 2-Bromphenylboronsäure als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 62% (259 mg); **Smp.:** 141-142 °C als Gemisch von Atropisomeren erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.57 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.56 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.47-7.27 (m, 12H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 148.5, 148.4 (C_{Ar/Hetar}), 143.4, 143.2 (CH_{Pyr}), 136.9, 136.9, 134.9, 134.8 (C_{Ar/Hetar}), 133.0, 133.0, 131.2, 130.9, 130.4, 130.4, 127.6, 127.4 (CH_{Ar}), 123.5, 123.3 (C_{Ar/Hetar}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2925 (w), 1927 (w), 1810 (w), 1714 (w), 1632 (w), 1575 (w), 1564 (w), 1531 (m), 1471 (w), 1430 (m), 1412 (m), 1383 (s), 1334 (m), 1262 (m), 1222 (m), 1132 (s), 1116 (s), 1063 (m), 1025 (s), 1009 (m), 1000 (m), 931 (m), 877 (m), 752 (s), 730 (s), 711 (s), 666 (s), 651 (s), 598 (s), 568 (m), 540 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 461 ([C₁₇H₉N⁸¹Br₂³⁷Cl³⁵Cl]⁺ und [C₁₇H₉N⁸¹Br⁷⁹Br³⁷Cl₂]⁺, 14), 459 ([C₁₇H₉N⁸¹Br₂³⁵Cl₂]⁺, [C₁₇H₉N⁸¹Br⁷⁹Br³⁷Cl³⁵Cl]⁺, [C₁₇H₉N⁷⁹Br₂³⁷Cl₂]⁺, 37), 457 ([C₁₇H₉N⁸¹Br⁷⁹Br³⁵Cl₂]⁺ und [C₁₇H₉N⁷⁹Br₂³⁷Cl³⁵Cl]⁺, 40), 455 ([C₁₇H₉N⁷⁹Br₂³⁵Cl₂]⁺, 16), 378 (17), 376 (10), 263 (12), 262 (18), 261 (25), 228 (21), 227 (100), 226 (21), 225 (24), 200 (22), 199 (13), 132 (10), 131 (24), 113 (25), 100 (26), 99 (19), 87 (12), 75 (16), 74 (13). **HR-MS (EI):** berechnet für C₁₇H₉N⁷⁹Br₂³⁵Cl₂ ([M]⁺) 454.84733, gefunden 454.84708; berechnet für C₁₇H₉N⁸¹Br⁷⁹Br³⁵Cl₂ ([M]⁺) 456.84528, gefunden 456.84496; berechnet für C₁₇H₉N⁷⁹Br₂³⁷Cl³⁵Cl ([M]⁺) 456.84438, gefunden 456.84496; berechnet für C₁₇H₉N⁸¹Br₂³⁵Cl₂ ([M]⁺) 458.84324, gefunden 458.84284; berechnet für C₁₇H₉N⁸¹Br⁷⁹Br³⁷Cl³⁵Cl ([M]⁺) 458.84233, gefunden 458.84284; berechnet für C₁₇H₉N⁸¹Br₂³⁷Cl³⁵Cl ([M]⁺) 460.84029, gefunden 460.84030.

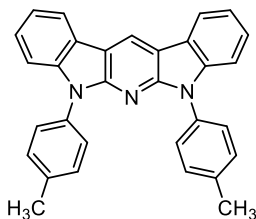
Synthesevorschrift 5 – Darstellung von 5,7-disubstituierten 5,7-Dihydropyrido[2,3-*b*:6.5-*b'*]diindol-Derivaten am Beispiel der Synthese von 5,7-Diphenyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6.5-*b'*]diindol (**6a**)

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) (0.22 mmol, 1.0 Äq.), Anilin (0.66 mmol, 3.0 Äq.), Pd₂(dba)₃ (5mol%), Dppf (10 mol%), NaO^tBu (1.31 mmol, 6.0 Äq.) und 2 mL Toluol befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Der Ansatz wird auf 100 °C erhitzt und für 18 h nachgerührt (Methode A). In den Reaktionen, in denen aliphatische Amine Einsatz finden, werden 4.0 Äq. des jeweiligen Amins verwendet (Methode B). Nach beendeter Reaktion, wird das rohe Reaktionsgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

5,7-Diphenyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6.5-*b'*]diindol (**6a**)

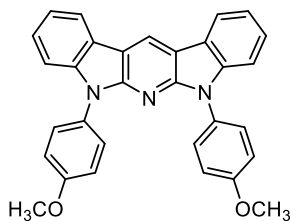
Das Produkt **6a** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlor-pyridin (**5**) und 61.0 mg Anilin als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 80% (72 mg); **Smp.:** 230-231 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.01 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.21 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.83-7.73 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.64 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.55 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.8 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.48-7.33 (m, 6H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 150.9, 139.5, 136.7 (C_{Ar/Hetar}), 129.1, 126.8, 126.8, 125.5 (CH_{Ar}) 122.3 (C_{Ar/Hetar}), 120.9 (CH_{Ar}), 120.6 (CH_{Pyr}), 120.0 (CH_{Ar}), 111.6 (C_{Ar/Hetar}), 110.5 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3055 (m), 3039 (m), 1941 (w), 1888 (w), 1791 (w), 1629 (m), 1595 (s), 1495 (s), 1454 (s), 1381 (s), 1305 (s), 1274 (m), 1246 (s), 1191 (s), 1167 (s), 1102 (s), 1080 (m), 1022 (m), 901 (s), 831 (m), 780 (s), 754 (s), 732 (s), 690 (s), 666 (s), 639 (s), 625 (s), 576 (s), 538 (s) cm⁻¹. **UV/VIS:** c = 4,2·10⁻⁶ mol·L⁻¹, λ_{max} (E)[nm] = 264 (0.1576), 299 (0.1538), 306 (0.2465), 358 (0.07584), 367 (0.09781), 375 (0.13293). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 410 (45), 409 ([C₂₉H₁₉N₃]⁺, 100), 408 (29), 407 (7), 331 (12), 330 (7). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₉H₁₉N₃ ([M]⁺) 409.15735, gefunden 409.15689.

5,7-Di-*p*-tolyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6b**)

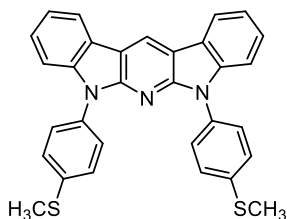
Das Produkt **6b** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 70.2 mg 4-Methylanilin als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 50% (48 mg); **Smp.**: 237-238 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.00 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.20 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.66 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.62 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.44 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.40-7.33 (m, 6H, CH_{Ar}), 2.48 (s, 6H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) = 151.0, 139.7, 136.5, 134.1 (C_{Ar/Hetar}), 129.7, 126.6, 125.4 (CH_{Ar}), 122.2 (C_{Ar/Hetar}), 120.6 (CH_{Pyr}), 120.6, 119.9 (CH_{Ar}), 111.4 (C_{Ar/Hetar}), 110.5 (CH_{Ar}), 21.4 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3036 (w), 2918 (m), 2856 (w), 1628 (m), 1598 (m), 1578 (m), 1515 (s), 1458 (s), 1389 (s), 1313 (m), 1304 (m), 1248 (s), 1187 (s), 1168 (s), 1038 (m), 1016 (s), 902 (m), 890 (m), 814 (s), 778 (s), 727 (s), 711 (s), 657 (s), 640 (s), 597 (m), 563 (s), 536 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 439 (10), 438 (68), 437 ([C₃₁H₂₃N₃]⁺, 100), 436 (24), 421 (7), 345 (10), 344 (9), 44 (20). **HR-MS (ESI):** berechnet für C₃₁H₂₃N₃ ([M+H]⁺) 438.19647, gefunden 438.19936.

5,7-Bis(4-methoxyphenyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6c**)

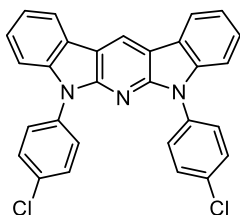
Das Produkt **6c** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 80.7 mg *p*-Anisidin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 84% (86 mg); **Smp.**: 240-241 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.00 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.19 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.62 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.53 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.42 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.35 (ddd, ³*J* = 7.4 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.06 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 4H, CH_{Ar}), 3.90 (s, 6H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 158.3, 151.2, 140.0, 129.6 (C_{Ar/Hetar}), 128.1, 125.4 (CH_{Ar}), 122.1 (C_{Ar/Hetar}), 120.6 (CH_{Pyr}), 120.6, 119.9, 114.4 (CH_{Ar}), 111.3 (C_{Ar/Hetar}), 110.3 (CH_{Ar}), 55.7 (OCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 3006 (w), 2957 (m), 2923 (m), 2851 (m), 1731 (w), 1627 (m), 1553 (w), 1512 (s), 1478 (m), 1459 (s), 1441 (m), 1399 (s), 1345 (m), 1300 (s), 1245 (s), 1176 (s), 1145 (s), 1101 (s), 1027 (s), 908 (m), 856 (s), 829 (s), 793 (s), 781 (s), 746 (s), 733 (s), 714 (s), 653 (s), 585 (s), 568 (s), 540 (s) cm⁻¹. **UV/VIS:** *c* = 4,6 · 10⁻⁶ mol · L⁻¹, λ_{max} (E)[nm] = 262 (0.1520), 300 (0.1563), 307 (0.2178), 358 (0.0642), 367 (0.0815), 376 (0.1087). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 471 (12), 470 (68), 469 ([C₃₁H₂₃N₃O₂]⁺, 100), 454 (20), 246 (16), 234 (10), 191 (9), 57 (12). **HR-MS (ESI):** berechnet für C₃₁H₂₃N₃O₂ ([M+H]⁺) 470.18630, gefunden 470.18614; berechnet für C₃₁H₂₃N₃O₂ ([M+Na]⁺) 492.16825, gefunden 492.16829.

5,7-Bis(4-(methylthio)phenyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6d**)

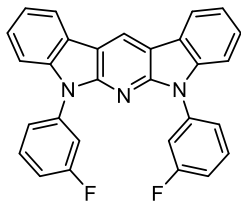
Das Produkt **6d** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 91.2 mg 4-(Methylthio)anilin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 54% (59 mg); **Smp.:** 269-270 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.99 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.18 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.67 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.57 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.42 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.47-7.39 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.36 (ddd, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.58 (s, 6H, SCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 150.9, 139.6, 136.9, 133.9 (C_{Ar/Hetar}), 127.4, 127.2, 125.6 (CH_{Ar}), 122.2 (C_{Ar/Hetar}), 120.9 (CH_{Ar}), 120.7 (CH_{Pyr}), 120.0 (CH_{Ar}), 111.6 (C_{Ar/Hetar}), 110.5 (CH_{Ar}), 16.3 (SCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3053 (m), 2985 (m), 2917 (m), 2826 (m), 1893 (m), 1781 (w), 1626 (m), 1595 (s), 1576 (m), 1495 (s), 1455 (s), 1392 (s), 1383 (s), 1309 (s), 1270 (m), 1243 (s), 1233 (s), 1190 (s), 1169 (s), 1104 (s), 1093 (s), 1041 (m), 1013 (s), 963 (m), 943 (m), 929 (m), 900 (s), 852 (m), 818 (s), 779 (s), 732 (s), 714 (s), 695 (s), 653 (s), 632 (s), 582 (s), 540 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 503 (16), 502 (37), 501 ([C₃₁H₂₃N₃S₂]⁺, 100), 486 (7), 453 (8), 331 (13), 203 (9). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₁H₂₃N₃S₂ ([M]⁺) 501.13279, gefunden 501.13281.

5,7-Bis(4-chlorophenyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6e**)

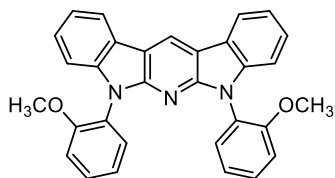
Das Produkt **6e** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 83.6 mg 4-Chloranilin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 74% (77 mg); **Smp.:** 278-279 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.96 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.18 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.67 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.55 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.51 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.44 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.37 (ddd, ³*J* = 7.4 Hz, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 150.6, 139.3, 135.2, 132.4 (C_{Ar/Hetar}), 129.4, 128.0, 125.8 (CH_{Ar}), 122.3 (C_{Ar/Hetar}), 121.2 (CH_{Ar}), 120.9 (CH_{Pyr}), 120.1 (CH_{Ar}), 111.8 (C_{Ar/Hetar}), 110.4 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 3034 (w), 2923 (m), 2852 (w), 1888 (w), 1809 (w), 1766 (w), 1627 (m), 1598 (m), 1580 (m), 1512 (m), 1494 (s), 1457 (s), 1390 (s), 1309 (s), 1272 (m), 1247 (s), 1188 (s), 1169 (s), 1093 (s), 1021 (m), 1014 (m), 936 (m), 905 (m), 845 (m), 817 (s), 778 (s), 729 (s), 708 (s), 696 (s), 651 (s), 629 (s), 582 (s), 538 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 481 (34), 480 (50), 479 ([C₂₉H₁₇³⁵Cl³⁷ClN₃]⁺, 100), 478 (74), 477 ([C₂₉H₁₇³⁵Cl₂N₃]⁺, 100), 476 (9), 444 (9), 443 (22), 442 (14), 441 (21), 331 (9), 221 (19), 203 (15). **HR-MS (ESI):** berechnet für C₂₉H₁₇³⁵Cl₂N₃ ([M+H]⁺) 478.08723, gefunden 478.08709; berechnet für C₂₉H₁₇³⁷Cl³⁵ClN₃ ([M+H]⁺) 480.08497, gefunden 480.08657.

5,7-Bis(3-fluorophenyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6h**)

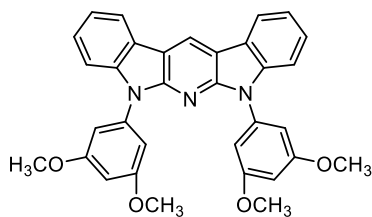
Das Produkt **6h** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 3-Fluoranilin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 82% (80 mg); **Smp.:** 185-186 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.96 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.23-8.10 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.66 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.61-7.47 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.46 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.38 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.06-7.16 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -111.90 (s, 1F, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 163.1 (d, ¹J = 246.3 Hz, C_{Ar}), 150.4, 139.1 (C_{Ar}/Hetar), 138.05 (d, ³J = 10.4 Hz, C_{Ar}), 130.16 (d, ³J = 9.3 Hz, CH_{Ar}), 125.85 (CH_{Ar}), 122.32 (C_{Ar}/Hetar), 122.1 (d, ⁴J = 3.2 Hz, CH_{Ar}), 121.3 (CH_{Ar}), 120.9 (CH_{Pyr}), 120.2 (CH_{Ar}), 114.1 (d, ²J = 24.1 Hz, CH_{Ar}), 113.8 (d, ²J = 21.1 Hz, CH_{Ar}), 111.9 (C_{Ar}/Hetar), 110.6 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3035 (m), 2923 (m), 2852 (m), 1922 (m), 1887 (w), 1849 (w), 1631 (m), 1598 (s), 1589 (s), 1492 (s), 1449 (s), 1388 (s), 1311 (s), 1271 (s), 1251 (s), 1194 (s), 1138 (s), 1101 (s), 1077 (s), 988 (s), 906 (s), 872 (s), 831 (s), 770 (s), 728 (s), 688 (s), 663 (s), 645 (s), 628 (s), 577 (s), 564 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 447 (9), 446 (33), 445 ([C₂₉H₁₇N₃F₂]⁺, 100), 444 (21), 349 (12), 348 (8), 69 (14), 44 (8). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₉H₁₇N₃F₂ ([M]⁺) 445.13851 gefunden 445.13830.

5,7-Bis(2-methoxyphenyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6i**)

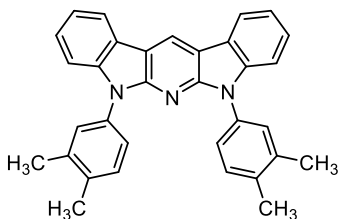
Das Produkt **6i** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 80.7 mg *o*-Anisidin lediglich in Spuren in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 472 (49), 471 ([C₃₁H₂₅N₃O₂]⁺, 100), 470 (11), 456 (10), 441 (25), 440 (64), 364 (8), 363 (27), 348 (10), 44 (10). **HR-MS (ESI):** berechnet für C₃₁H₂₅N₃O₂ ([M+H]⁺) 472.20195, gefunden 472.2011; berechnet für C₃₁H₂₅N₃O₂ ([M+Na]⁺) 494.1839, gefunden 494.18339.

5,7-Bis(3,5-dimethoxyphenyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6j**)

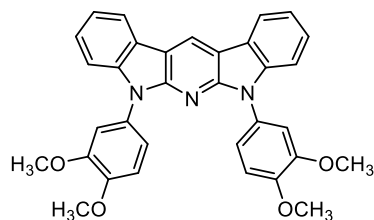
Das Produkt **6j** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 103.6 mg 3,5-Dimethoxyanilin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 74% (86 mg); **Smp.:** 208-209 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.01 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.25-8.13 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.67 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.44 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.36 (ddd, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.95 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 4H, CH_{Ar}), 6.51 (dd, ⁴*J* = 2.3 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.80 (s, 12H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 161.2 (C_{Ar}), 150.9, 139.6, 138.4 (C_{Ar/Hetar}), 125.6 (CH_{Ar}), 122.2 (C_{Ar/Hetar}), 120.9 (CH_{Ar}), 120.7 (CH_{Pyr}), 119.9 (CH_{Ar}), 111.7 (C_{Ar/Hetar}), 111.0, 105.2 (CH_{Ar}), 99.6, 55.3 (OCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3055 (m), 2970 (m), 2936 (m), 2832 (m), 1632 (m), 1596 (s), 1517 (m), 1455 (s), 1424 (s), 1391 (s), 1348 (s), 1297 (s), 1267 (s), 1234 (s), 1197 (s), 1146 (s), 1058 (s), 1051 (s), 982 (s), 941 (s), 930 (s), 901 (s), 870 (m), 830 (s), 820 (s), 780 (s), 743 (s), 732 (s), 684 (s), 651 (s), 625 (s), 584 (s), 569 (s), 542 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 530 (36), 529 ([C₃₃H₂₇O₄N₃]⁺, 100), 528 (16), 442 (7), 392 (10), 265 (7). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₃H₂₇O₄N₃ ([M]⁺) 529.19961, gefunden 529.19932.

5,7-Bis(3,4-dimethylphenyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6k**)

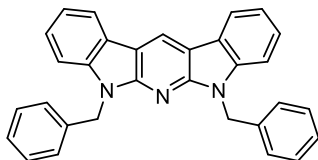
Das Produkt **6k** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 79.4 mg 3,4-Dimethylanilin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 73% (74 mg); **Smp.:** >300 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.01 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.19 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.62 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.60-7.55 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.49 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.46-7.39 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.39-7.32 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.36 (s, 12H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 151.1, 139.7, 137.4, 135.1, 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 130.1, 127.9, 125.3, 124.0 (CH_{Ar}), 122.2 (C_{Ar/Hetar}), 120.6 (CH_{Ar}), 120.6 (CH_{Hetar}), 119.9 (CH_{Ar}), 111.4 (C_{Ar/Hetar}), 110.6 (CH_{Ar}), 20.2, 19.7 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2964 (w), 2932 (w), 2915 (w), 2854 (w), 1628 (s), 1597 (s), 1575 (s), 1512 (s), 1500 (s), 1460 (s), 1409 (s), 1395 (s), 1311 (s), 1253 (s), 1216 (s), 1196 (s), 1155 (m), 1118 (s), 1097 (m), 1002 (m), 953 (m), 888 (m), 821 (s), 784 (s), 752 (s), 745 (s), 736 (s), 711 (s), 661 (s), 607 (m), 573 (s), 562 (s), 530 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 466 (33), 465 ([C₃₃H₂₇N₃]⁺, 100), 464 (9), 359 (10), 358 (8), 233 (8), 224 (10), 216 (14), 207 (14). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₃H₂₇N₃ ([M]⁺) 465.21995, gefunden 465.21967.

5,7-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6l**):

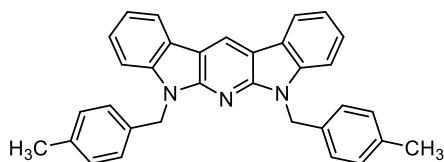
Das Produkt **6l** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 103.6 mg 3,4-Dimethoxyanilin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 80% (93 mg); **Smp.:** 234-235 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.99 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.18 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.54 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.48-7.28 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.21 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.97 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.95 (s, 6H, OCH₃), 3.77 (s, 6H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 151.2, 149.3, 147.9, 139.9, 129.8 (C_{Ar/Hetar}), 125.4 (CH_{Ar}), 122.0 (C_{Ar/Hetar}), 122.0 (CH_{Pyr}), 120.6, 119.9, 118.9 (CH_{Ar}), 111.3 (C_{Ar/Hetar}), 111.2, 111.1, 110.4 (CH_{Ar}), 56.2, 56.0, (OCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2956 (w), 2926 (m), 2833 (w), 1628 (m), 1599 (m), 1511 (s), 1459 (s), 1444 (s), 1419 (m), 1399 (s), 1308 (m), 1266 (s), 1240 (s), 1225 (s), 1194 (s), 1182 (s), 1129 (s), 1099 (s), 1020 (s), 987 (s), 979 (s), 919 (s), 877 (m), 836 (s), 810 (s), 781 (s), 763 (s), 751 (s), 744 (s), 732 (s), 674 (s), 644 (s), 617 (s), 602 (s), 573 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 530 (36), 529 ([C₃₃H₂₇N₃O₄]⁺, 100), 396 (14), 94 (50), 69 (10), 55 (10). **HR-MS (ESI):** berechnet für C₃₃H₂₇N₃O₄ ([M+H]⁺) 530.20743, gefunden 530.20630; berechnet für C₃₃H₂₇N₃O₄ ([M+Na]⁺) 552.18938, gefunden 552.18876.

5,7-Dibenzyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**3m**)

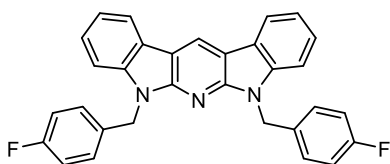
Das Produkt **6m** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 70.2 mg Benzylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 76% (73 mg); **Smp.:** 234-235 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.97 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.18 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.46-7.46 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.41-7.26 (m, 12H, CH_{Ar}), 5.78 (s, 4H, CH₂) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 151.2, 139.3, 137.8 (C_{Ar/Hetar}), 128.7, 127.6, 127.5, 125.1 (CH_{Ar}), 122.0 (C_{Ar/Hetar}), 121.0 (CH_{Pyr}), 120.0, 119.9 (CH_{Ar}), 110.4 (C_{Ar/Hetar}), 109.6 (CH_{Ar}), 45.4 (CH₂) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 3024 (w), 2931 (w), 2858 (w), 1630 (m), 1597 (s), 1496 (m), 1470 (s), 1438 (m), 1412 (s), 1343 (m), 1322 (m), 1272 (s), 1184 (s), 1128 (m), 1119 (m), 1080 (m), 1057 (m), 1032 (m), 1012 (m), 916 (m), 842 (m), 782 (m), 743 (s), 726 (s), 703 (s), 666 (m), 630 (m), 604 (m), 582 (m), 569 (s), 556 (s) cm⁻¹. **UV/VIS:** *c* = 4,7 · 10⁻⁶ mol · L⁻¹, λ_{max} (ϵ_{max}) [nm] = 285 (0.1526), 298 (0.2086), 305 (0.4109), 358 (0.1073), 367 (0.1316), 376 (0.1731). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 438 (29), 437 ([C₃₁H₂₃N₃]⁺, 100), 360 (11), 346 (25), 344 (12), 91 (9), 83 (9), 71 (11), 57 (18), 55 (11), 44 (12), 43 (15), 41 (9). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₁H₂₃N₃ ([M]⁺) 437.18865, gefunden 437.18838.

5,7-Bis(4-methylbenzyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6n**):

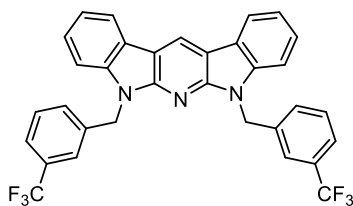
Das Produkt **6n** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 79.4 mg 4-Methylbenzylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 72% (73 mg); **Smp.:** 263-264 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.94 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.13 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.45-7.38 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.33-7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.24 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.03 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 4H, CH_{Ar}), 5.75 (s, 4H, CH₂), 2.28 (s, 6H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 151.0, 139.7, 136.5, 134.1 (C_{Ar/Hetar}), 129.7, 126.6, 125.4 (CH_{Ar}), 122.2 (C_{Ar/Hetar}), 120.6 (CH_{Ar}), 120.5 (CH_{Hetar}), 119.9 (CH_{Ar}), 111.4 (C_{Ar/Hetar}), 110.5 (CH_{Ar}), 45.4 (CH₂), 21.4 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3051 (m), 2920 (m), 2856 (w), 1888 (w), 1849 (w), 1805 (w), 1770 (w), 1628 (m), 1596 (m), 1556 (m), 1514 (m), 1490 (m), 1468 (s), 1437 (s), 1408 (s), 1394 (s), 1344 (s), 1318 (s), 1305 (s), 1266 (s), 1180 (s), 1127 (s), 1068 (m), 1047 (m), 1022 (m), 1010 (m), 928 (m), 905 (s), 848 (s), 799 (s), 781 (s), 753 (s), 728 (s), 670 (s), 640 (m), 628 (s), 594 (s), 570 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 466 (52), 465 ([C₃₃H₂₇N₃]⁺, 100), 464 (8), 374 (8), 361 (16), 360 (24), 257 (9), 105 (46), 71 (9), 69 (10), 57 (13), 55 (8), 43 (8). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₃H₂₇N₃ ([M]⁺) 465.21995, gefunden 465.21973.

5,7-Bis(4-fluorbenzyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6o**)

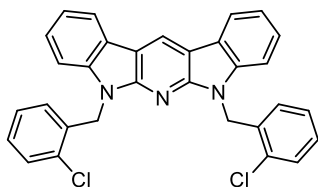
Das Produkt **6o** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 81.2 mg 4-Fluorbenzylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 77% (80 mg); **Smp.:** 252-253 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.92 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.14 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.48-7.35 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.35-7.27 (m, 6H, CH_{Ar}), 6.92 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ³*J* = 8.7 Hz, 4H, CH_{Ar}), 5.69 (s, 4H, CH₂) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -115.11 (s, 1F, CF) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 162.2 (d, ¹*J*_{C-F} = 245.5 Hz, C_{Ar}), 151.1, 139.1 (C_{Ar/Hetar}), 133.5 (d, ⁴*J*_{C-F} = 3.2 Hz, C_{Ar}), 129.3, 129.2, 125.3 (CH_{Ar}), 122.0 (C_{Ar/Hetar}), 121.0 (CH_{Hetar}), 120.1 (d, ³*J*_{C-F} = 14.2 Hz, CH_{Ar}), 115.6 (d, ²*J*_{C-F} = 21.5 Hz, CH_{Ar}), 110.5 (C_{Ar/Hetar}), 109.4 (CH_{Ar}), 44.7 (CH₂) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3047 (w), 2934 (w), 1890 (w), 1628 (m), 1597 (s), 1508 (s), 1467 (s), 1436 (m), 1410 (s), 1343 (s), 1320 (s), 1267 (s), 1223 (s), 1181 (s), 1155 (s), 1125 (m), 1094 (s), 1066 (m), 1013 (m), 922 (m), 901 (m), 838 (s), 820 (s), 781 (s), 762 (s), 743 (s), 728 (s), 689 (s), 662 (s), 623 (s), 600 (s), 569 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 474 (24), 473 ([C₃₁H₂₁N₃F₂]⁺, 85), 426 (10), 425 (32), 393 (14), 365 (31), 364 (37), 363 (15), 362 (16), 354 (9), 325 (11), 270 (10), 269 (10), 257 (35), 256 (19), 110 (10), 109 (100), 83 (13), 69 (9), 57 (11). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₁H₂₁N₃F₂ ([M]⁺) 473.16981, gefunden 473.16967.

5,7-Bis(3-(trifluormethyl)benzyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6p**)

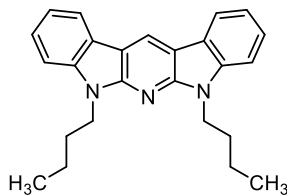
Das Produkt **6p** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 114.7 mg 3-Trifluormethylbenzylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 46% (58 mg); **Smp.:** 183-184 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.93 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.16 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.70 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.50 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.47-7.27 (m, 10H, CH_{Ar}), 5.72 (s, 4H, CH₂) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -62.61 (s, 3F, CF₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) = 150.1, 137.8, 137.6 (C_{Ar}/H_{etar}), 129.9 (q, ²*J*_{C-F} = 32.3 Hz, C_{Ar}/H_{etar}), 129.5, 128.1, 124.2 (CH_{Ar}), 123.6 (q, ¹*J*_{C-F} = 272.5 Hz, CF₃), 123.3 (q, ³*J*_{C-F} = 3.8 Hz, CH_{Ar}), 123.1 (q, ³*J*_{C-F} = 3.9 Hz, CH_{Ar}), 120.9 (C_{Ar}/H_{etar}), 119.9 (CH_{Hetar}), 119.2, 118.9 (CH_{Ar}), 109.5 (C_{Ar}/H_{etar}), 108.1 (CH_{Ar}), 43.8 (CH₂) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2929 (m), 2857 (w), 1629 (m), 1597 (s), 1492 (m), 1469 (s), 1450 (m), 1441 (m), 1412 (s), 1326 (s), 1267 (s), 1180 (s), 1160 (s), 1115 (s), 1095 (s), 1073 (s), 1013 (s), 936 (s), 906 (s), 839 (s), 797 (s), 781 (s), 746 (s), 731 (s), 718 (s), 699 (s), 660 (s), 581 (s), 570 (s), 556 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 574 (36), 573 ([C₃₃H₂₁N₃F₆]⁺, 100), 428 (14), 415 (19), 414 (68), 413 (20), 412 (30), 345 (9), 344 (12), 269 (28), 255 (11), 254 (12), 159 (59), 127 (10), 109 (20). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₃H₂₁N₃F₆ ([M]⁺) 573.16342, gefunden 573.16345.

5,7-Bis(2-chlorbenzyl)-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6q**)

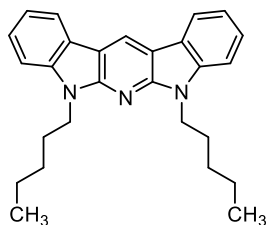
Das Produkt **6q** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 92.7 mg 2-Chlorbenzylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 16% (18 mg); **Smp.:** 214-215 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.97 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.21-8.13 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.44-7.37 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.35-7.29 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.13 (ddd, ³*J* = 7.7 Hz, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.93 (ddd, ³*J* = 7.7 Hz, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.76 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 5.80 (s, 4H, CH₂) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 151.5, 139.2, 135.0, 132.8 (C_{Ar}/H_{etar}), 129.6, 128.5, 128.4, 127.1, 125.3 (CH_{Ar}), 122.0 (C_{Ar}/H_{etar}), 120.9 (CH_{Hetar}), 120.3, 119.9 (CH_{Ar}), 110.6 (C_{Ar}/H_{etar}), 109.7 (CH_{Ar}), 42.8 (CH₂) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3070 (w), 2956 (w), 2920 (w), 2852 (w), 1981 (w), 1958 (w), 1927 (w), 1888 (w), 1851 (w), 1811 (w), 1772 (w), 1732 (w), 1630 (m), 1600 (m), 1575 (m), 1464 (s), 1443 (m), 1411 (s), 1350 (s), 1318 (s), 1272 (s), 1219 (m), 1187 (s), 1155 (m), 1131 (m), 1119 (m), 1047 (s), 1038 (s), 1014 (s), 947 (m), 927 (m), 910 (s), 841 (m), 800 (s), 782 (s), 756 (s), 746 (s), 733 (s), 696 (s), 673 (s), 633 (s), 599 (m), 575 (s), 567 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 508 (15), 507 ([C₃₁H₂₁N₃³⁵Cl³⁷Cl]⁺, 52), 506 (24), 505 ([C₃₁H₂₁N₃³⁵Cl₂]⁺, 78), 470 (21), 357 (30), 356 (100), 346 (13), 345 (50), 344 (37), 343 (11), 341 (9), 340 (10), 154 (9), 125 (13). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₁H₂₁N₃³⁵Cl₂ ([M]⁺) 505.11070, gefunden 505.11060; berechnet für C₃₁H₂₁N₃³⁵Cl³⁷Cl ([M]⁺) 507.10775, gefunden 507.0815.

5,7-Dibutyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6r**)

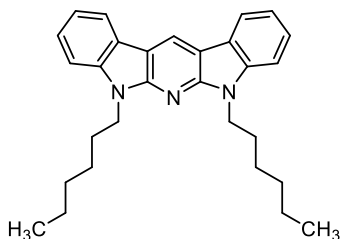
Das Produkt **6r** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode B) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 63.9 mg *n*-Butylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 87% (70 mg); **Smp.:** 125-126 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.05 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.46-7.32 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.26-7.14 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.49 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 4H, CH₂), 2.04-1.76 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.26 (m, 4H, CH₂), 0.93 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 6H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 151.5, 139.4 (C_{Ar/Hetar}), 124.8 (CH_{Ar}), 121.9 (C_{Ar/Hetar}), 120.5 (CH_{Pyr}), 119.8, 119.5 (CH_{Ar}), 109.9 (C_{Ar/Hetar}), 109.1 (CH_{Ar}), 41.4, 31.1, 20.5 (CH₂), 14.0 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 2953 (m), 2930 (m), 2869 (m), 2856 (m), 1915 (w), 1873 (w), 1843 (w), 1799 (w), 1755 (w), 1627 (m), 1597 (s), 1575 (m), 1563 (m), 1466 (s), 1413 (s), 1360 (s), 1319 (s), 1268 (s), 1257 (s), 1188 (s), 1146 (s), 1127 (s), 1069 (m), 1021 (m), 999 (m), 958 (m), 922 (m), 902 (s), 841 (m), 806 (m), 781 (s), 731 (s), 697 (s), 658 (s), 616 (m), 586 (m), 575 (s), 563 (s) ppm. **UV/VIS:** $c = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, λ_{max} (E)[nm] = 287 (0.1661), 300 (0.2614), 306 (0.4109), 360 (0.1150), 369 (0.1471), 378 (0.2126). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 370 (28), 369 ([C₂₅H₂₇N₃]⁺, 100), 327 (22), 326 (74), 313 (23), 284 (9), 282 (13), 271 (10), 270 (34), 269 (22), 256 (10), 141 (15). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₅H₂₇N₃ ([M]⁺) 369.21995, gefunden 369.21944.

5,7-Dipentyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6s**):

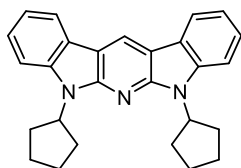
Das Produkt **6s** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode B) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 76.1 mg *n*-Pentylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 44% (38 mg); **Smp.:** 110-111 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.89 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.14 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.51-7.43 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.36-7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.56 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 4H, CH₂), 2.08-1.92 (m, 4H, CH₂), 1.55-1.36 (m, 8H, CH₂), 0.92 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 6H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 151.3, 139.3 (C_{Ar/Hetar}), 124.8 (CH_{Ar}), 121.9 (C_{Ar/Hetar}), 120.5 (CH_{Pyr}), 119.8, 119.5 (CH_{Ar}), 109.9 (C_{Ar/Hetar}), 109.0 (CH_{Ar}), 41.6, 29.4, 28.6, 22.5 (CH₂), 14.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 2955 (m), 2923 (m), 2856 (m), 1731 (w), 1627 (m), 1597 (s), 1575 (m), 1562 (w), 1489 (m), 1481 (m), 1466 (s), 1412 (s), 1368 (m), 1319 (m), 1261 (m), 1185 (s), 1123 (s), 1068 (s), 1019 (s), 903 (s), 799 (m), 782 (s), 731 (s), 657 (m), 575 (m), 562 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 398 (29), 397 ([C₂₇H₃₁N₃]⁺, 100), 341 (14), 340 (43), 327 (18), 284 (12), 282 (10), 270 (25), 269 (16), 141 (9). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₇H₃₁N₃ ([M]⁺) 397.25125, gefunden 397.25141.

5,7-Dihexyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6t**)

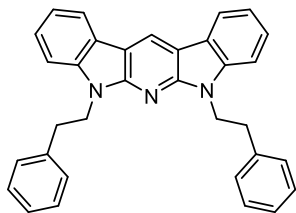
Das Produkt **6t** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode B) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 88.4 mg *n*-Hexylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 91% (85 mg); **Smp.:** 115-116 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.89 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.14 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.50-7.43 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.35-7.26 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.55 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 4H, CH₂), 2.07-1.89 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.25 (m, 12H, CH₂), 0.88 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 6H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 151.5, 139.4 (C_{Ar/Hetar}), 124.8 (CH_{Ar}), 121.9 (C_{Ar/Hetar}), 120.4 (CH_{Pyr}), 119.8, 119.4 (CH_{Ar}), 109.9 (C_{Ar/Hetar}), 109.0 (CH_{Ar}), 41.7, 31.7, 28.9, 27.0, 22.7 (CH₂), 14.19 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2953 (m), 2924 (s), 2852 (m), 1627 (m), 1597 (s), 1575 (m), 1564 (m), 1489 (m), 1482 (m), 1466 (s), 1440 (m), 1413 (s), 1358 (s), 1321 (s), 1268 (s), 1183 (s), 1138 (m), 1126 (m), 1068 (m), 1015 (m), 923 (m), 902 (s), 845 (m), 782 (s), 742 (s), 732 (s), 657 (m), 575 (m), 562 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 426 (32), 425 ([C₂₉H₃₅N₃]⁺, 100), 355 (9), 354 (26), 341 (11), 284 (17), 282 (9), 271 (11), 270 (25), 269 (14), 257 (8), 142 (8). **HR-MS (ESI):** berechnet für C₂₉H₃₅N₃ ([M+H]⁺) 426.29037, gefunden 426.29017.

5,7-Dicyclopentyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6u**)

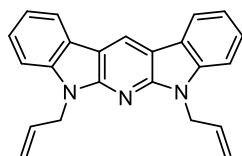
Das Produkt **6u** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode B) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 74.4 mg Cyclopentylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 89% (77 mg); **Smp.:** 173-174 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.89 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.15 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.55 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.45 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.30 (ddd, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 5.59 (p, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, CH), 2.72-2.51 (m, 4H, CH₂), 2.01-1.78 (m, 4H, CH₂), 2.28-2.06 (m, 8H, CH₂) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 151.0 (C_{Ar/Hetar}), 138.6 (CH_{Ar}), 124.5 (C_{Ar/Hetar}), 122.2 (CH_{Pyr}), 120.1, 119.8 (CH_{Ar}), 119.8 (C_{Ar/Hetar}), 119.2 (CH_{Ar}), 110.1 (C_{Ar/Hetar}), 110.1 (CH_{Ar}), 54.6, 29.1 (CH₂), 25.4 (CH) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3049 (w), 2947 (m), 2865 (m), 1940 (w), 1901 (w), 1866 (w), 1629 (m), 1595 (s), 1576 (m), 1463 (s), 1424 (s), 1383 (s), 1312 (s), 1249 (s), 1188 (s), 1152 (s), 1119 (s), 1078 (s), 1022 (s), 1002 (s), 904 (m), 893 (m), 853 (m), 814 (m), 784 (s), 751 (s), 739 (s), 731 (s), 693 (s), 642 (s), 580 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 394 (55), 393 ([C₂₇H₂₇N₃]⁺, 100), 326 (36), 325 (97), 296 (9), 294 (8), 283 (9), 258 (29), 257 (95), 256 (38), 67 (6). **HR-MS (ESI):** berechnet für C₂₇H₂₇N₃ ([M+H]⁺) 394.22777, gefunden 394.22761.

5,7-Diphenylethyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6v**)

Das Produkt **6v** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 79.4 mg Phenylethylamin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 40% (41 mg); **Smp.:** 223-224 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.90 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.14 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.49-7.41 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.35-7.26 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.24-7.17 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.76 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 4H, CH₂), 3.25 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 4H, CH₂) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 151.1, 139.3, 139.1 (C_{Ar/Hetar}), 129.1, 128.7, 126.6, 125.0 (CH_{Ar}), 121.9 (C_{Ar/Hetar}), 120.6 (CH_{Pyr}), 119.9, 119.7 (CH_{Ar}), 110.1 (C_{Ar/Hetar}), 108.9 (CH_{Ar}), 43.6, 35.3 (CH₂) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3023 (w), 2933 (m), 2862 (w), 1630 (m), 1596 (s), 1492 (s), 1470 (s), 1452 (s), 1439 (s), 1414 (s), 1354 (s), 1319 (s), 1269 (s), 1250 (s), 1172 (s), 1130 (s), 1072 (m), 1014 (m), 905 (m), 858 (m), 839 (m), 783 (s), 746 (s), 728 (s), 705 (s), 694 (s), 671 (s), 630 (m), 578 (s), 541 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 465 ([C₃₃H₂₇N₃]⁺, 35), 375 (16), 374 (100), 361 (18), 283 (17), 282 (28), 270 (22), 269 (12), 207 (17), 91 (29), 73 (10). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₃H₂₇N₃ ([M]⁺) 465.21995, gefunden 465.21971.

5,7-Diallyl-5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindol (**6w**)

Das Produkt **6w** konnte mit Hilfe der beschriebenen Synthesevorschrift 5 (Methode A) ausgehend von 100 mg 3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (**5**) und 28.2 mg Prop-2-en-1-amin als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 68% (46 mg); **Smp.:** 145-146 °C erhalten werden.

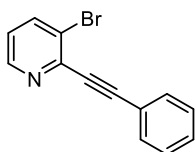
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.90 (d, ⁴*J* = 3.1 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.14 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.43-7.40 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.37-7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.18-6.02 (m, 2H, H₂C=CH-), 5.26-5.15 (m, 8H, H₂C=CH-, CH₂) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 151.1, 139.3 (C_{Ar/Hetar}), 133.2 (H₂C=CH-), 125.0 (CH_{Ar}), 122.0 (C_{Ar/Hetar}), 120.7 (CH_{Pyr}), 119.8, 119.8 (CH_{Ar}), 117.0 (H₂C=CH-), 110.2 (C_{Ar/Hetar}), 109.6 (CH_{Ar}), 44.1 (CH₂) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3051 (m), 3005 (w), 2980 (w), 2910 (w), 2856 (w), 1920 (w), 1885 (w), 1848 (w), 1807 (w), 1766 (w), 1678 (w), 1628 (m), 1596 (s), 1576 (m), 1557 (m), 1490 (m), 1468 (s), 1434 (s), 1404 (s), 1392 (s), 1349 (m), 1314 (s), 1269 (s), 1186 (s), 1131 (s), 1011 (m), 1000 (m), 982 (m), 905 (s), 841 (m), 782 (s), 749 (s), 729 (s), 717 (s), 684 (s), 640 (s), 613 (m), 569 (s), 547 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 338 (25), 337 ([C₂₃H₁₉N₃]⁺, 100), 336 (13), 310 (10), 297 (11), 296 (37), 295 (32), 294 (45), 270 (14), 269 (21), 268 (12), 257 (14), 256 (13), 41 (18). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₃H₁₉N₃ ([M]⁺) 337.15735, gefunden 337.15716.

Kapitel 2.3

Synthesevorschrift 6 - Darstellung 3-Brom-2-(arylethynyl)- und 3-Brom-2-(alkylethynyl)pyridinen am Beispiel der Synthese von 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**)

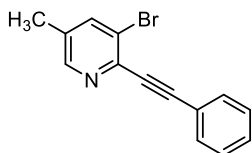
Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 2,3-Dibrompyridin (**7a**) (0.844 mmol, 1.0 Äq.), Phenylacetylen (0.929 mmol, 1.1 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5mol%), CuI (5mol%), Diisopropylamin (6 mL) befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Der Ansatz wird auf 30 °C erwärmt und für 45 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion, wird das rohe Produktgemisch analog zur Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**)



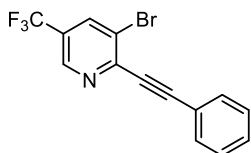
Das Produkt **8a** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 102 µL Phenylacetylen als gelbliches Öl in Ausbeuten von 94% (205 mg) erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.92 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.69–7.60 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.43–7.32 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.11 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 148.3 (CH_{Ar/Hetar}), 143.7 (C_{Ar/Hetar}), 140.1 (CH_{Ar/Hetar}), 132.3 (CH_{Ph}), 129.5 (CH_{Ar/Hetar}), 128.5 (CH_{Ph}), 124.0 (C_{Ar/Hetar}), 123.7 (CH_{Ar/Hetar}), 122.0 (C_{Ar/Hetar}), 94.4, 87.5 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 2219 (m), 2174 (w), 1597 (w), 1562 (m), 1543 (w), 1490 (s), 1432 (m), 1418 (s), 1317 (w), 1280 (w), 1212 (w), 1160 (w), 1125 (m), 1059 (m), 1018 (s), 999 (m), 942 (w), 915 (w), 861 (w), 845 (w), 789 (s), 750 (vs), 732 (m), 686 (vs), 649 (m), 565 (m), 546 (m), 521 (s), 495 (m), 441 (w) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °260 (13), 259 ([C₁₃H₈⁸¹BrN]⁺, 95), 258 (16), 257 ([C₁₃H₈⁷⁹BrN]⁺, 100), 178 (27), 177 (27), 152 (11), 151 (33), 150 (29), 127 (21), 111 (7), 100 (10), 99 (12), 98 (16), 89 (7), 87 (9), 86 (8), 77 (10), 76 (10), 75 (18), 74 (14), 63 (11), 62 (9), 52 (10), 51 (36), 50 (28), 39 (19), 38 (10). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₁₃H₈⁷⁹BrN ([M+H]⁺) 257.9918, gefunden 257.9918; berechnet für C₁₃H₈⁸¹BrN ([M+H]⁺) 259.9898, gefunden 259.9899.

3-Brom-5-methyl-2-(phenylethynyl)pyridin (**8b**)

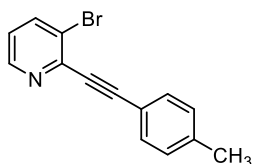
Das Produkt **8b** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 212 mg 2,3-Dibrom-5-methylpyridin (**7b**) und 102 μ L Phenylacetylen als gelblicher Feststoff, **Smp.:** 89 °C in Ausbeuten von 95% (218 mg) erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.37 (dd, 4J = 1.9 Hz, 4J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.76 (dd, 4J = 1.9 Hz, 4J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.67–7.60 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.40–7.34 (m, 3H, CH_{Ph}), 2.35 (dd, 4J = 0.6 Hz, 3H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 148.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 140.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 140.5 ($\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 134.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 132.3 (CH_{Ph}), 129.3, 128.5 (CH_{Ph}), 123.5, 122.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 93.7, 87.4 (C_{Alkin}), 18.2 (CH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 1595 (w), 1581 (w), 1533 (w), 1490 (m), 1440 (s), 1381 (m), 1224 (w), 1158 (w), 1069 (w), 1049 (s), 1022 (w), 999 (w), 919 (w), 882 (m), 818 (w), 754 (vs), 740 (m), 688 (s), 676 (m), 558 (w), 525 (m), 505 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 274 (15), 273 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{81}\text{BrN}]^+$, 96), 272 (22), 271 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{79}\text{BrN}]^+$, 100), 192 (11), 191 (18), 190 (16), 177 (7), 166 (7), 165 (41), 164 (18), 163 (17), 150 (7), 139 (14), 138 (12), 137 (8), 127 (13), 126 (11), 111 (10), 99 (9), 98 (10), 87 (16), 86 (11), 82 (10), 77 (7), 75 (8), 74 (9), 63 (21), 62 (9), 52 (9), 51 (16), 50 (16), 39 (41), 38 (11). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{79}\text{BrN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 272.0075, gefunden 272.0075; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{81}\text{BrN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 274.0054, gefunden 274.0056.

3-Brom-2-(phenylethynyl)-5-(trifluormethyl)pyridin (**8c**)

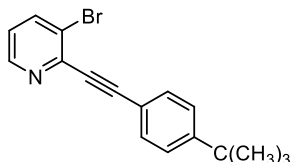
Das Produkt **8c** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 257 mg 2,3-Dibrom-5-trifluormethylpyridin (**7c**) und 102 μ L Phenylacetylen als gelbliches Feststoff, **Smp.:** 64 °C in Ausbeuten von 85% (234 mg) erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.79 (d, 4J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.18–8.13 (m, 1H, CH_{Pyr}), 7.71–7.64 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.48–7.35 (m, 3H, CH_{Ph}) ppm. **$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3):** δ = -62.33 (s, 3F, CF_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 147.3 (q, $^4J_{\text{C-F}}$ = 1.1 Hz, C_{Pyr}), 145.1 (q, $^3J_{\text{C-F}}$ = 4.0 Hz, CH_{Pyr}), 137.1 (q, $^3J_{\text{C-F}}$ = 3.6 Hz, CH_{Pyr}), 132.6, 130.2, 128.7 (CH_{Ph}), 126.1 (q, $^2J_{\text{C-F}}$ = 33.9 Hz, C_{Pyr}), 124.3, 123.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 122.5 (d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 273.0 Hz, CF_3), 121.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 97.1, 87.0 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3031 (w), 2223 (m), 1589 (m), 1492 (m), 1449 (w), 1389 (w), 1329 (s), 1317 (s), 1238 (m), 1226 (m), 1152 (s), 1127 (vs), 1086 (s), 1045 (s), 929 (s), 876 (m), 804 (m), 754 (vs), 717 (m), 686 (s), 598 (m), 521 (m), 447 (m), 424 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 328 (17), 327 ($[\text{C}_{14}\text{H}_7^{81}\text{BrF}_3\text{N}]^+$, 97), 326 (21), 325 ($[\text{C}_{14}\text{H}_7^{79}\text{BrF}_3\text{N}]^+$, 100), 306 (6), 246 (18), 244 (6), 226 (21), 219 (12), 199 (9), 177 (13), 176 (7), 150 (29), 149 (6), 127 (10), 123 (10), 100 (10), 99 (7), 98 (9), 86 (6), 75 (12), 74 (10), 69 (55), 63 (9), 52 (6), 51 (17), 50 (15), 39 (12). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7^{79}\text{BrF}_3\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 325.9792, gefunden 325.9796; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7^{81}\text{BrF}_3\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]$) 327.9772; gefunden 327.9774.

3-Brom-2-(4-tolylethynyl)pyridin (**8d**)

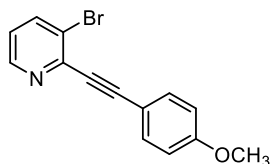
Das Produkt **8d** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 118 μL 4-Ethynyltoluen als gelblicher Feststoff, **Smp.:** 53-55 °C in Ausbeuten von 99% (227 mg) erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.53 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.91 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.54 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.18 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.10 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.38 (s, 3H, CH_3) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 148.3 (CH_{Pyr}), 144.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 140.0 (CH_{Pyr}), 139.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 132.3, 129.3 (CH_{Ar}), 123.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 123.5 (CH_{Pyr}), 119.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 94.8, 87.0 (C_{Alkin}), 21.8 (CH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 3035 (w), 2916 (w), 2854 (w), 2215 (m), 2172 (w), 1603 (w), 1566 (m), 1545 (m), 1508 (m), 1432 (m), 1420 (s), 1315 (w), 1261 (w), 1210 (w), 1179 (w), 1156 (m), 1123 (m), 1105 (m), 1057 (m), 1014 (s), 812 (vs), 777 (vs), 744 (s), 701 (m), 635 (m), 550 (m), 519 (s), 511 (s), 492 (m), 443 (m), 420 (s) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 274 (17), 273 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{81}\text{BrN}]^+$, 95), 272 (23), 271 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{79}\text{BrN}]^+$, 100), 270 (15), 192 (20), 191 (61), 190 (25), 177 (11), 166 (9), 165 (17), 164 (21), 163 (31), 140 (12), 139 (8), 115 (18), 114 (7), 113 (9), 98 (8), 89 (8), 87 (10), 86 (8), 82 (9), 74 (10), 65 (7), 63 (14), 51 (29), 50 (19), 39 (26). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{79}\text{BrN}$ ($[\text{M}]^+$) 270.99911, gefunden 270.99881; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{81}\text{BrN}$ ($[\text{M}]^+$) 272.99707; gefunden 272.99700.

3-Brom-2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**8e**)

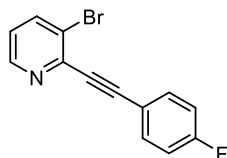
Das Produkt **8e** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 168 μL 4-*tert*-Butylphenylacetylen als gelblicher Feststoff; **Smp.:** 74-77 °C in Ausbeuten von 97% (157 mg) erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.54 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.92 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.59 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.40 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.11 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 1.33 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 153.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 148.2 (CH_{Pyr}), 143.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 140.1, 132.1 (CH_{Pyr}), 125.6 (CH_{Ar}), 123.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 123.5 (CH_{Ar}), 119.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 95.0, 87.0 (C_{Alkin}), 35.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2959 (m), 2901 (m), 2862 (w), 2217 (m), 2180 (w), 1601 (w), 1562 (s), 1508 (m), 1463 (w), 1422 (vs), 1362 (m), 1319 (w), 1265 (m), 1201 (w), 1123 (m), 1102 (m), 1059 (m), 1018 (vs), 847 (s), 830 (vs), 787 (vs), 748 (s), 696 (m), 622 (m), 567 (vs), 546 (m), 525 (m), 503 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 315 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{16}^{81}\text{BrN}]^+$, 38), 314 (7), 313 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{16}^{79}\text{BrN}]^+$, 33), 301 (17), 300 (98), 299 (20), 298 (100), 272 (17), 270 (12), 218 (11), 217 (10), 204 (9), 203 (9), 190 (12), 178 (9), 177 (12), 176 (10), 164 (7), 163 (10), 151 (11), 150 (10), 51 (18), 50 (8), 41 (28), 39 (21). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}^{79}\text{BrN}$ ($[\text{M}]^+$) 313.04606, gefunden 313.04597; berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}^{81}\text{BrN}$ ($[\text{M}]^+$) 315.04402; gefunden 315.04414.

3-Brom-2-((4-methoxyphenyl)ethinyl)pyridin (**8f**)

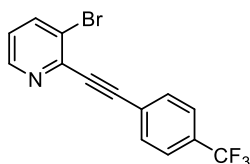
Das Produkt **8f** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 120 μ L 4-Ethynylanisol als gelblicher Feststoff; **Smp.:** 51-54 °C in Ausbeuten von 99% (141 mg) erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.52 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.91 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.59 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.09 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.89 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.83 (s, 3H, OCH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 160.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 148.2 (CH_{Pyr}), 144.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 140.0 (CH_{Pyr}), 134.0 (CH_{Ar}), 123.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 123.3 (CH_{Pyr}), 114.3 (CH_{Ar}), 114.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 95.0, 86.6 (C_{Alkin}), 55.5 (OCH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 2963 (m), 2924 (m), 2895 (m), 2852 (m), 2833 (m), 2217 (m), 1601 (s), 1564 (m), 1508 (s), 1465 (m), 1457 (m), 1434 (s), 1420 (m), 1407 (m), 1313 (w), 1288 (m), 1247 (s), 1173 (s), 1154 (s), 1119 (m), 1105 (s), 1057 (m), 1016 (vs), 826 (vs), 806 (s), 791 (vs), 746 (s), 699 (m), 643 (m), 530 (vs), 492 (s) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = °290 (12), 289 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{81}\text{BrNO}]^+$, 89), 288 (18), 287 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{79}\text{BrNO}]^+$, 100), 274 (29), 272 (24), 246 (7), 166 (10), 165 (40), 164 (44), 144 (26), 139 (9), 138 (19), 137 (11), 114 (7), 112 (11), 111 (7), 99 (12), 88 (10), 87 (18), 86 (9), 75 (9), 74 (8), 62 (9), 51 (18), 39 (14), 38 (8). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{79}\text{BrNO}$ ($[\text{M}]^+$) 286.99403, gefunden 286.99390; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{81}\text{BrNO}$ ($[\text{M}]^+$) 288.99198; gefunden 288.99222.

3-Brom-2-((4-fluorphenyl)ethinyl)pyridin (**8g**)

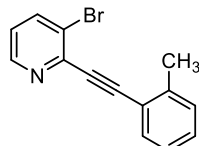
Das Produkt **8g** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 106 μ L 4-Fluorphenylacetylen als gelblicher Feststoff; **Smp.:** 83-86°C in Ausbeuten von 80% (186 mg) erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.54 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.92 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.67–7.59 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.12 (dd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.11–7.03 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3):** δ = -108.86 (s, 1F, CF_{Ar}) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 163.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 251.3 Hz, C_{Ar}), 148.3 (CH_{Pyr}), 143.7 (C_{Pyr}), 140.1 (CH_{Pyr}), 134.4 (d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 8.7 Hz, CH_{Ar}), 123.9 (C_{Pyr}), 123.7 (CH_{Pyr}), 118.2 (d, $^4J_{\text{C-F}}$ = 3.4 Hz, C_{Ar}), 116.0 (d, $^2J_{\text{C-F}}$ = 22.2 Hz, CH_{Ar}), 93.3 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 87.3 (d, 5J = 0.9 Hz, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 3041 (w), 2959 (w), 2922 (w), 2852 (w), 2217 (m), 1595 (w), 1564 (m), 1504 (s), 1465 (w), 1434 (m), 1418 (m), 1214 (s), 1152 (m), 1131 (m), 1094 (m), 1059 (m), 1036 (w), 1016 (s), 956 (m), 905 (w), 886 (w), 865 (w), 832 (vs), 818 (m), 791 (vs), 746 (s), 721 (m), 694 (m), 637 (m), 542 (m), 523 (s), 511 (s), 435 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 278 (14), 277 ($[\text{C}_{13}\text{H}_7^{81}\text{BrFN}]^+$, 98), 276 (16), 275 ($[\text{C}_{13}\text{H}_7^{79}\text{BrFN}]^+$, 100), 196 (33), 195 (39), 176 (10), 170 (11), 169 (41), 168 (33), 149 (13), 145 (17), 144 (7), 123 (11), 99 (13), 98 (27), 84 (11), 75 (13), 74 (12), 57 (11), 51 (27), 50 (20). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_7^{79}\text{BrFN}$ ($[\text{M}]^+$) 274.97404, gefunden 274.97408; berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_7^{81}\text{BrFN}$ ($[\text{M}]^+$) 276.97200, gefunden 276.97210.

3-Brom-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)pyridin (**8h**)

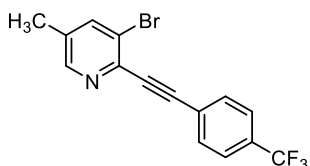
Das Produkt **8h** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 151 μ L 4-(Trifluormethyl)phenylacetylen als gelblicher Feststoff; **Smp.:** 69-72 °C in Ausbeuten von 71% (195 g) erhalten werden.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.57 (d, 3J = 2.2 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.94 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.74 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.63 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.17 (dd, 3J = 7.9 Hz, 3J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. **^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3):** δ = -62.94 (s, 3F, CF_3) ppm. **^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3):** δ = 148.3 (CH_{Pyr}), 143.1 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 140.3 (CH_{Pyr}), 132.6 (CH_{Ar}), 131.2 (q, $^2J_{\text{C-F}}$ = 32.9 Hz, C_{Ar}), 125.8, 125.8 (C_{Ar}), 125.5 (q, $^3J_{\text{C-F}}$ = 3.7 Hz, CH_{Ar}), 124.2 (CH_{Pyr}), 123.9 (q, $^1J_{\text{C-F}}$ = 272.3 Hz, CF_3), 92.5, 89.2 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3046 (w), 2922 (w), 2223 (w), 1611 (w), 1566 (m), 1436 (w), 1418 (m), 1403 (m), 1315 (s), 1230 (m), 1212 (w), 1154 (s), 1102 (vs), 1057 (s), 1018 (s), 1010 (s), 975 (m), 956 (m), 835 (s), 787 (s), 748 (s), 721 (m), 655 (m), 593 (s), 554 (m), 519 (m), 497 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 328 (15), 327 ($[\text{C}_{14}\text{H}_7^{81}\text{BrF}_3\text{N}]^+$, 96), 326 (17), 325 ($[\text{C}_{14}\text{H}_7^{79}\text{BrF}_3\text{N}]^+$, 100), 306 (6), 246 (21), 227 (6), 226 (32), 219 (7), 199 (11), 195 (8), 177 (21), 176 (8), 150 (10), 145 (9), 123 (7), 110 (6), 99 (9), 98 (11), 75 (9), 74 (8), 69 (23), 51 (24), 50 (17). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7^{79}\text{BrF}_3\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 325.9792, gefunden 325.9795; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7^{81}\text{BrF}_3\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 327.9772, gefunden 327.9775.

3-Brom-2-(2-tolyethinyl)pyridin (**8i**)

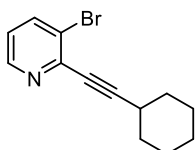
Das Produkt **8i** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 117 μ L 2-Ethynyltoluen als gelbliches Öl in Ausbeuten von 98% (225 mg) erhalten werden.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.56 (d, 3J = 4.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.93 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.64 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.29 (dd, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.25 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.20 (dd, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.12 (dd, 3J = 7.8 Hz, 3J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.61 (s, 3H, CH_3) ppm. **^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3):** δ = 148.2 ($\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 143.9, 141.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 140.2, 133.0, 129.7, 129.6, 125.8 ($\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 123.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 123.5 ($\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 121.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 93.7, 91.1 (C_{Alkin}), 21.2 (CH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3039 (w), 2951 (w), 2920 (w), 2852 (w), 2217 (m), 2178 (w), 1562 (m), 1543 (w), 1486 (m), 1455 (m), 1434 (m), 1416 (s), 1379 (m), 1315 (w), 1286 (w), 1278 (w), 1212 (w), 1158 (w), 1125 (m), 1109 (w), 1059 (m), 1016 (s), 977 (w), 944 (w), 865 (w), 789 (s), 750 (vs), 713 (s), 585 (m), 575 (m), 560 (m), 542 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 273 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{81}\text{BrN}]^+$, 68), 272 (20), 271 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{79}\text{BrN}]^+$, 66), 192 (71), 191 (100), 190 (44), 165 (30), 164 (26), 163 (40), 115 (35), 87 (20), 63 (26), 51 (43), 50 (37), 39 (41). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{79}\text{BrN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 272.0075, gefunden 272.0070; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{81}\text{BrN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 274.0054, gefunden 274.0052.

3-Brom-5-methyl-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)pyridin (**8j**)

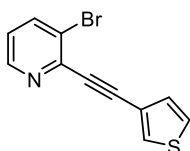
Das Produkt **8j** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 212 mg 2,3-Dibrom-5-methyl-pyridin (**7b**) und 151 μ L 4-(Trifluormethyl)phenyl-acetylen als gelbliches Öl in Ausbeuten von 77% (221 mg) erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.40 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.78 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.73 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.63 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.37 (s, 3H, CH_3) ppm. **$^{19}\text{F NMR}$ (471 MHz, CDCl_3):** δ = -62.92 (s, 3F, CF_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3):** δ = 149.1, 140.6 (CH_{Pyr}), 140.2, 135.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 132.5 (CH_{Ar}), 131.0 (q, $^2J_{\text{C-F}}$ = 32.7 Hz, C_{Ar}), 126.1 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 125.5 (q, $^3J_{\text{C-F}}$ = 3.8 Hz, CH_{Ar}), 124.0 (q, $^1J_{\text{C-F}}$ = 272.3 Hz, CF_3), 123.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 91.8, 89.3 (C_{Alkin}), 18.3 (CH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2924 (w), 1613 (m), 1578 (w), 1515 (w), 1438 (m), 1405 (m), 1379 (w), 1321 (s), 1253 (m), 1224 (m), 1158 (s), 1119 (vs), 1105 (vs), 1063 (s), 1047 (s), 1012 (s), 958 (m), 896 (m), 880 (m), 832 (vs), 760 (m), 742 (s), 670 (m), 596 (s), 560 (m), 540 (m), 519 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 342 (15), 341 ($[\text{C}_{15}\text{H}_9^{81}\text{BrF}_3\text{N}]^+$, 100), 340 (19), 339 ($[\text{C}_{15}\text{H}_9^{79}\text{BrF}_3\text{N}]^+$, 98), 320 (5), 260 (8), 240 (5), 233 (26), 232 (7), 207 (8), 206 (6), 191 (10), 190 (18), 183 (7), 163 (7), 145 (5), 99 (5), 87 (6), 86 (5), 69 (19), 63 (7), 51 (6), 50 (5), 39 (15). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_9^{79}\text{BrF}_3\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 339.9949, gefunden 339.9947; berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_9^{81}\text{BrF}_3\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 341.9928, gefunden 341.9927.

3-Brom-2-(cyclohexylethinyl)pyridin (**8k**)

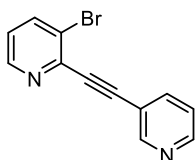
Das Produkt (**8k**) konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 121 μ L Cyclohexylacetylen als gelbliches Öl in Ausbeuten von 67% (149 mg) erhalten werden

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.46 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.86 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.05 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.79–2.66 (m, 1H, CH), 1.97–1.75 (m, 4H, CH_2), 1.71–1.46 (m, 4H, CH_2), 1.42–1.34 (m, 2H, CH_2) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 148.2 (CH_{Pyr}), 144.3 (C_{Pyr}), 139.8 (CH_{Pyr}), 123.8 (C_{Pyr}), 123.1 (CH_{Pyr}), 100.4, 79.5 (C_{Alkin}), 32.2 (CH_2), 29.8 (CH), 26.0, 24.8 (CH_2) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3044 (vw), 2926 (s), 2852 (m), 2223 (m), 1725 (vw), 1566 (m), 1447 (m), 1434 (s), 1420 (vs), 1348 (w), 1125 (m), 1072 (m), 1065 (m), 1016 (vs), 960 (w), 888 (w), 789 (s), 750 (s), 626 (m), 575 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 265 ($[\text{C}_{13}\text{H}_{14}^{81}\text{BrN}]^+$, 14), 263 ($[\text{C}_{13}\text{H}_{14}^{79}\text{BrN}]^+$, 15), 237 (18), 236 (78), 235 (20), 234 (80), 210 (32), 208 (41), 197 (40), 195 (39), 184 (28), 156 (37), 154 (41), 141 (28), 129 (19), 128 (48), 127 (20), 115 (29), 114 (20), 102 (30), 101 (29), 89 (19), 88 (19), 87 (25), 78 (26), 77 (42), 76 (28), 75 (50), 74 (30), 67 (30), 63 (37), 62 (20), 55 (21), 53 (19), 51 (70), 50 (38), 41 (99), 39 (100), 29 (48). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}^{79}\text{BrN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 264.0388, gefunden 264.0393; berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}^{81}\text{BrN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 266.0367, gefunden 266.0372.

3-Brom-2-(thiophen-3-ylethynyl)pyridin (**8l**)

Das Produkt (**8l**) konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 91 μ L 3-Ethynylthiophen als gelbliches Öl in Ausbeuten von 74% (165 mg) erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.53 (d, 3J = 4.1 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.92 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.70 (dd, 4J = 3.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiophen}}$), 7.32 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 3.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiophen}}$), 7.28 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiophen}}$), 7.12 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3):** δ = 148.2 (CH_{Hetar}), 143.7 (CH_{Hetar}), 140.2, 131.1, 130.1, 125.8 (CH_{Hetar}), 123.7 (CH_{Hetar}), 123.6 (CH_{Hetar}), 121.1 (CH_{Hetar}), 89.9, 87.1 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3015 (w), 2965 (w), 2922 (m), 2852 (w), 2831 (w), 1667 (m), 1611 (s), 1583 (m), 1508 (m), 1500 (m), 1463 (m), 1447 (m), 1424 (m), 1409 (w), 1381 (w), 1360 (m), 1331 (s), 1313 (m), 1304 (m), 1280 (m), 1249 (m), 1228 (s), 1218 (s), 1189 (m), 1152 (s), 1115 (vs), 1107 (vs), 1069 (vs), 1028 (s), 1018 (s), 952 (s), 923 (s), 892 (s), 855 (s) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 266 (13), 265 ($[\text{C}_{11}\text{H}_6^{81}\text{BrNS}]^+$, 100), 264 (11), 263 ($[\text{C}_{11}\text{H}_6^{79}\text{BrNS}]^+$, 94), 184 (19), 183 (11), 157 (11), 140 (19), 133 (17), 113 (13), 111 (11), 106 (10), 99 (12), 98 (19), 88 (11), 87 (13), 86 (18), 74 (10), 69 (10), 58 (13), 57 (11), 51 (22), 50 (21), 45 (54), 39 (11), 37 (10). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_6^{79}\text{BrNS}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 263.9482, gefunden 263.9485; berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_6^{81}\text{BrNS}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 265.9462, gefunden 265.9464.

3-Brom-2-(pyridin-3-ylethynyl)pyridin (**8m**)

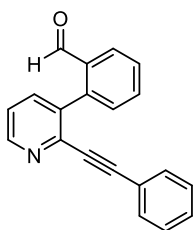
Das Produkt **8m** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 6 ausgehend von 200 mg 2,3-Dibrompyridin (**7a**) und 96 mg 3-Ethynylpyridin als gelbliches Öl in Ausbeuten von 60% (131 mg) erhalten werden

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.85 (d, 4J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.59 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.54 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.92 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.91–7.86 (m, 1H, CH_{Pyr}), 7.30 (ddd, 3J = 7.9 Hz, 3J = 4.9 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.14 (dd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}) cm^{-1} . **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 152.8, 149.7, 148.5 (CH_{Pyr}), 143.2 (C_{Pyr}), 140.1, 139.1, 124.2 (CH_{Pyr}), 124.1 (C_{Pyr}), 123.2 (CH_{Pyr}), 119.3 (C_{Pyr}), 90.5, 90.3 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3363 (w), 3035 (m), 2922 (m), 2850 (w), 2223 (w), 1624 (m), 1560 (m), 1475 (m), 1414 (s), 1187 (m), 1129 (m), 1061 (m), 1020 (vs), 802 (s), 789 (s), 748 (s), 699 (vs), 653 (s), 624 (s), 575 (s), 548 (s), 513 (s), 488 (s) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 261 (14), 260 ($[\text{C}_{12}\text{H}_7^{81}\text{BrN}]^+$, 100), 259 (24), 258 ($[\text{C}_{12}\text{H}_7^{79}\text{BrN}]^+$, 95), 257 (16), 232 (8), 180 (9), 179 (52), 178 (10), 153 (9), 152 (31), 151 (15), 126 (16), 125 (15), 124 (10), 123 (8), 122 (7), 110 (7), 102 (7), 101 (9), 100 (17), 99 (34), 98 (34), 87 (14), 86 (15), 85 (13), 76 (16), 75 (34), 74 (29), 63 (9), 62 (16), 61 (19), 52 (13), 51 (38), 50 (41), 49 (14), 39 (16), 38 (18), 37 (9). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_7^{79}\text{BrN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 258.9871 gefunden 258.9869; berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_7^{81}\text{BrN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 260.9850, gefunden 260.9850.

Synthesevorschrift 7 - Darstellung von 2-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd-Derivaten
am Beispiel der Synthese von 2-(2-(Phenylethynyl)-pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9a**)

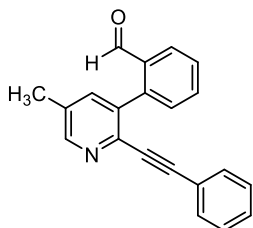
Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**) (0.775 mmol, 1.0 Äq.), 2-Formylphenylboronsäure (1.16 mmol, 1.5 Äq.), Pd(OAc)₂ (5mol%), SPhos (10mol%), K₃PO₄ (1.55 mmol, 2.0 Äq.) und 4 mL Toluol befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 °C erhitzt und für 22 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion, wird die rohe Reaktionsmischung analog zur Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

2-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9a**)



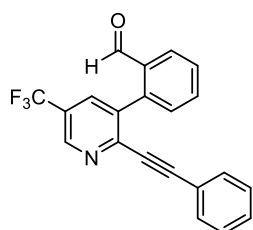
Das Produkt **9a** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 200 mg 3-Brom-2-(phenylethynyl)-pyridin (**8a**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 96% (211 mg) erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.88 (d, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CHO), 8.63 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.04 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.71–7.59 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.53 (dd, ³J = 7.3 Hz, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.40–7.34 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.32 (dd, ³J = 6.9 Hz, ³J = 4.0 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.23–7.10 (m, 5H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 190.1 (CHO), 149.7 (CH_{Ar/Hetar}), 142.8, 141.5 (C_{Ar/Hetar}), 137.8 (CH_{Ar/Hetar}), 136.9, 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 133.8 (CH_{Ar/Hetar}), 131.9 (CH_{Ph}), 131.5, 129.3, 129.1, (CH_{Ar/Hetar}) 128.4 (CH_{Ph}), 128.0, 122.7 (CH_{Ar/Hetar}), 121.7 (C_{Ar/Hetar}), 94.2, 87.6 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2922 (w), 2850 (w), 2749 (w), 2217 (w), 1692 (s), 1595 (m), 1572 (m), 1550 (m), 1490 (m), 1442 (m), 1414 (s), 1267 (m), 1212 (m), 1193 (m), 1158 (w), 1117 (m), 1067 (w), 997 (m), 824 (m), 810 (m), 775 (s), 754 (vs), 688 (s), 643 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °284 (6), 283 (35), 282 ([C₂₀H₁₂NO]⁺, 74), 256 (25), 255 (100), 254 (99), 253 (38), 252 (22), 251 (12), 227 (10), 226 (24), 225 (7), 224 (6), 127 (41), 126 (26), 114 (10), 113 (13), 112 (9), 101 (5), 100 (8). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₀H₁₂NO ([M]⁺) 282.09134, gefunden 282.09158.

2-(5-Methyl-2-(phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9b**)

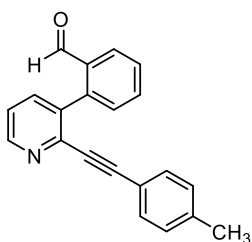
Das Produkt **9b** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 210.8 mg 3-Brom-5-methyl-2-(phenylethynyl)pyridin (**8b**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelblicher Feststoff; **Smp.**: 88-90°C in Ausbeuten von 81% (187 mg) erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.95 (d, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.53 (dd, ⁴J = 2.1 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.10 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.70 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.63–7.56 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.55 (dd, ⁴J = 2.1 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.45–7.39 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.29–7.17 (m, 5H, CH_{Ar}), 2.44 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 191.1 (CHO), 150.1 (CH_{Ar/Hetar}), 141.6, 139.9 (C_{Ar/Hetar}), 138.5 (CH_{Ar/Hetar}), 136.5, 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 133.8 (CH_{Ar/Hetar}), 133.0 (C_{Ar/Hetar}), 131.8 (CH_{Ph}), 131.5, 129.2, 129.0 (CH_{Ar/Hetar}), 128.4 (CH_{Ph}), 127.9 (CH_{Ar/Hetar}), 121.9 (C_{Ar/Hetar}), 93.6, 87.5 (C_{Alkin}), 18.6 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 2866 (w), 2767 (w), 2217 (vw), 1692 (s), 1597 (m), 1488 (m), 1428 (m), 1393 (m), 1269 (m), 1208 (m), 896 (m), 822 (m), 779 (m), 758 (vs), 732 (m), 711 (m), 690 (s), 649 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 9), 296 (21), 270 (9), 269 (60), 268 (100), 267 (14), 266 (14), 265 (5), 254 (8), 253 (7), 240 (6), 239 (10), 127 (8), 126 (5), 115 (5), 77 (6), 76 (6), 74 (5), 51 (8), 39 (11). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO ([M+H]⁺) 298.1232, gefunden 298.1224.

2-(2-(Phenylethynyl)-5-(trifluormethyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9c**)

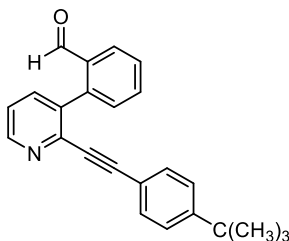
Das Produkt **9c** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 252.7 mg 3-Brom-2-(phenylethynyl)-5-(trifluormethyl)pyridin (**8c**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelblicher Feststoff; **Smp.**: 106-109 °C in Ausbeuten von 69% (187.8 mg) erhalten werden

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.88 (d, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, CHO), 8.87 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.05 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.88 (dd, ⁴J = 2.1 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.68 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65–7.56 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.36 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.29–7.10 (m, 5H, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -62.25 (s, 3F, CF₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 190.4 (CHO), 146.3 (q, ³J_{C-F} = 3.8 Hz, CH_{Pyr}), 146.2, 139.6, 137.2 (C_{Ar/Hetar}), 134.5 (q, ³J_{C-F} = 3.6 Hz, CH_{Pyr}), 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 134.1 (CH_{Ar/Hetar}), 132.2 (CH_{Ph}), 131.5, 129.9, 129.8, 129.2 (CH_{Ar/Hetar}), 128.6 (CH_{Ph}), 125.4 (q, ²J_{C-F} = 34.2 Hz, C_{Pyr}), 123.3 (q, ¹J_{C-F} = 273.2 Hz, CF₃), 121.1 (C_{Ar/Hetar}), 96.6, 87.0 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 3025 (w), 2959 (w), 2924 (w), 2858 (w), 2757 (w), 2223 (m), 1690 (s), 1593 (s), 1554 (m), 1490 (m), 1409 (m), 1346 (s), 1319 (m), 1296 (m), 1261 (s), 1193 (m), 1162 (s), 1142 (s), 1115 (vs), 1086 (vs), 1018 (s), 785 (s), 769 (s), 756 (vs), 729 (s), 686 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °351 ([C₂₁H₁₂F₃NO]⁺, 15), 350 (13), 323 (48), 322 (100), 321 (15), 301 (8), 254 (9), 253 (15), 252 (9), 224 (9), 127 (20), 126 (8), 77 (13), 76 (10), 75 (8), 74 (8), 69 (20), 51 (14), 50 (8). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₂F₃NO ([M+H]⁺) 352.0949, gefunden 352.0951.

2-(2-(*p*-Tolylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9d**)

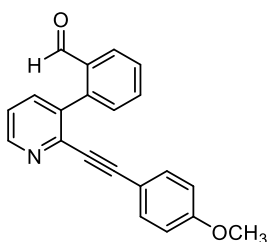
Das Produkt **9d** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 210.8 mg 3-Brom-2-(4-tolylethynyl)pyridin (**8d**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 77% (177 mg) erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.95 (d, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.70 (dd, ³*J* = 4.9 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.15–8.06 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.74–7.67 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.65–7.57 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.45–7.41 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.39 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ³*J* = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.13–7.09 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.07–7.03 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.31 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 191.0 (CHO), 149.5 (CH_{Ar/Hetar}), 142.9, 141.5, 139.8 (C_{Ar/Hetar}), 137.9 (CH_{Ar/Hetar}), 136.9, 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 133.8, 131.9, 131.5, 129.2, 129.1, 128.1, 122.6 (CH_{Ar/Hetar}), 118.6 (C_{Ar/Hetar}), 95.1, 87.0 (C_{Alkin}), 21.7 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3031 (w), 2955 (w), 2922 (m), 2852 (m), 2749 (w), 2215 (m), 1692 (s), 1595 (s), 1576 (m), 1552 (m), 1508 (m), 1442 (m), 1416 (s), 1379 (m), 1265 (m), 1210 (m), 1195 (s), 1181 (m), 1158 (m), 1117 (m), 1063 (m), 1039 (m), 1020 (m), 997 (m), 814 (vs), 773 (s), 760 (vs), 732 (s), 666 (m), 643 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 9), 296 (18), 282 (12), 270 (9), 269 (57), 268 (100), 267 (20), 266 (18), 265 (11), 255 (7), 254 (36), 253 (14), 252 (9), 140 (9), 76 (7), 51 (7), 39 (7). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₁H₁₄NO ([M]⁺) 297.1154, gefunden 297.1156.

2-(2-((4-(*tert*-Butyl)phenyl)ethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9e**)

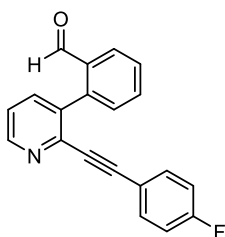
Das Produkt **9e** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 263.0 mg 3-Brom-2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**8e**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 80% (210 mg) erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.95 (d, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.70 (dd, ³*J* = 4.9 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.11 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.77–7.67 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.65–7.58 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.45–7.41 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.39 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ³*J* = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.27 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.15 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 1.27 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 191.0 (CHO), 152.9 (C_{Ar/Hetar}), 149.4 (CH_{Ar/Hetar}), 142.9, 141.5 (C_{Ar/Hetar}), 137.9 (CH_{Ar/Hetar}), 136.9, 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 133.8 (CH_{Ar/Hetar}), 131.7 (CH_{Ar}), 131.5, 129.1, 128.1 (CH_{Ar/Hetar}), 125.5 (CH_{Ar}), 122.6 (CH_{Ar/Hetar}), 118.7 (C_{Ar/Hetar}), 95.0, 87.0 (C_{Alkin}), 35.0 (C(CH₃)₃), 31.2 (C(CH₃)₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3041 (w), 2959 (m), 2903 (w), 2864 (w), 2749 (w), 2217 (m), 1694 (s), 1595 (m), 1576 (m), 1552 (m), 1506 (m), 1442 (m), 1416 (s), 1395 (m), 1362 (m), 1265 (s), 1230 (m), 1193 (s), 1160 (m), 1105 (m), 1016 (m), 997 (m), 835 (s), 826 (s), 773 (vs), 760 (vs), 699 (m), 647 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °339 ([C₂₄H₂₁NO]⁺, 27), 338 (35), 325 (49), 311 (47), 297 (25), 296 (100), 293 (38), 282 (65), 280 (43), 278 (30), 267 (31), 254 (94), 253 (25), 134 (68), 127 (34), 77 (30), 76 (29), 57 (28), 41 (93), 39 (45). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₄H₂₁NO ([M+H]⁺) 340.1701, gefunden 340.1703.

2-(2-((4-Methoxyphenyl)ethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9f**)

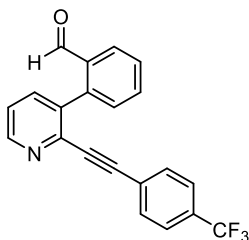
Das Produkt **9f** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 223.3 mg 3-Brom-2-((4-methoxyphenyl)ethynyl)pyridin (**8f**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 80% (194 mg) erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.94 (d, 4J = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.68 (dd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.10 (dd, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.75–7.66 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.64–7.55 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.42 (dd, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.36 (dd, 3J = 7.8 Hz, 3J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.14 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.76 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.77 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 191.0 (CHO), 160.5 (C_{Ar/Hetar}), 149.8 (CH_{Ar/Hetar}), 143.3, 141.8 (C_{Ar/Hetar}), 137.6 (CH_{Ar/Hetar}), 136.4, 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 133.8, 133.5, 131.5, 129.0, 127.8, 122.4, 114.1 (CH_{Ar/Hetar}), 113.8 (C_{Ar/Hetar}), 94.6, 86.9 (C_{Alkin}) 55.4 (OCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 3002 (w), 2957 (w), 2928 (w), 2837 (w), 2749 (w), 2215 (m), 2182 (w), 1692 (s), 1597 (s), 1576 (m), 1552 (m), 1508 (vs), 1455 (m), 1440 (m), 1416 (s), 1288 (s), 1247 (vs), 1195 (s), 1175 (s), 1154 (s), 1024 (s), 828 (s), 810 (s), 773 (s), 760 (s), 742 (s), 641 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) =°313 ([C₂₁H₁₅NO₂]⁺, 23), 285 (62), 284 (74), 270 (29), 269 (25), 242 (33), 241 (100), 240 (46), 120 (44), 77 (22), 76 (19), 63 (23), 51 (21), 39 (21). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO₂ ([M+H]⁺) 314.1181, gefunden 314.1183.

2-(2-((4-Fluorphenyl)ethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9g**)

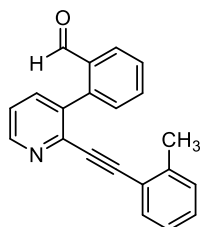
Das Produkt **9g** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 213.9 mg 3-Brom-2-((4-fluorphenyl)ethynyl)pyridin (**8g**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 74% (173 mg) erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.95 (d, 4J = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.71 (dd, 3J = 4.9, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.11 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.78–7.68 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.65–7.58 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.45–7.38 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.19 (dd, $^3J_{H-H}$ = 8.9 Hz, $^4J_{H-F}$ = 5.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.94 (dd, 3J = 8.8 Hz, 3J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = 108.97 (s, 1F, CF_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 191.0 (CHO), 163.2 (d, $^1J_{C-F}$ = 251.3 Hz, C_{Ar}), 149.7 (CH_{Ar/Hetar}), 142.7, 141.4 (C_{Ar/Hetar}), 137.8 (CH_{Ar/Hetar}), 136.9, 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 134.0 (d, $^3J_{C-F}$ = 8.4 Hz, CH_{Ar}), 133.9, 131.5, 129.2, 128.0, 122.8 (CH_{Ar/Hetar}), 117.9 (d, $^4J_{C-F}$ = 3.6 Hz), 115.9 (d, $^2J_{C-F}$ = 22.2 Hz, CH_{Ar}), 93.2, 87.4 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 2924 (w), 2852 (w), 2749 (w), 2219 (w), 1692 (s), 1597 (s), 1504 (vs), 1418 (s), 1222 (s), 1195 (s), 1154 (s), 835 (s), 808 (s), 773 (s), 760 (vs), 746 (s), 643 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) =°301 ([C₂₀H₁₂FNO]⁺, 12), 300 (12), 274 (11), 273 (54), 272 (100), 271 (12), 270 (5), 269 (6), 251 (5), 244 (8), 151 (5), 136 (6), 127 (6), 76 (5), 29 (5). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₀H₁₂FNO ([M]⁺) 301.08974, gefunden 301.08884.

2-((2-((4-(Trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9h**)

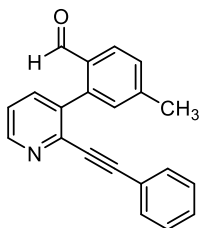
Das Produkt **9h** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 252.7 mg 3-Brom-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**8h**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelblicher Feststoff; **Smp.:** 147-149 °C in Ausbeuten von 79% (215 mg) erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.95 (s, 1H, CHO), 8.73 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.11 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.76 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.62 (dd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.51 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.43 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4., 1H, CH_{Pyr}), 7.43 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.30 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃):** δ = -63.02 (s, 3F, CF₃) ppm. **¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃):** δ = 190.9 (CHO), 150.0 (CH_{Ar/Hetar}), 142.4, 141.3 (C_{Ar/Hetar}), 137.7 (CH_{Ar/Hetar}), 137.3, 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 133.9 (CH_{Ar/Hetar}), 132.1 (CH_{Ar}), 131.5 (CH_{Ar/Hetar}), 130.9 (q, ²J_{C-F} = 32.9 Hz, C_{Ar}), 129.3, 128.1 (CH_{Ar/Hetar}), 125.6 (C_{Ar/Hetar}), 125.4 (q, ³J_{C-F} = 3.7 Hz, CH_{Ar}), 123.8 (q, ¹J_{C-F} = 272.4 Hz, CF₃), 123.3 (CH_{Ar/Hetar}), 92.0, 89.7 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2924 (w), 2854 (w), 2228 (w), 1688 (s), 1593 (m), 1556 (m), 1420 (m), 1327 (vs), 1269 (m), 1197 (m), 1168 (m), 1158 (s), 1113 (vs), 1102 (vs), 1067 (vs), 1016 (s), 837 (vs), 826 (s), 773 (s), 764 (vs) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °351 ([C₂₁H₁₂F₃NO]⁺, 5), 350 (11), 324 (11), 323 (66), 322 (100), 254 (24), 253 (12), 252 (18), 251 (6), 226 (7), 76 (6), 69 (10). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₂F₃NO ([M+H]⁺) 352.0949, gefunden 352.0954.

2-((2-((2-Tolylolethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9i**)

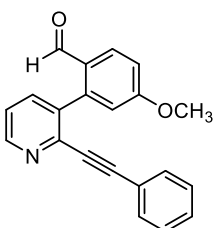
Das Produkt **9i** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 210.8 mg 3-Brom-2-((2-tolylolethynyl)-pyridin (**8i**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 88% (203 mg) erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.92 (d, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CHO), 8.71 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.07 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.73–7.64 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.62–7.53 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.43 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.38 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.29–7.23 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.21–7.13 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.11–7.02 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.00 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 191.0 (CHO), 149.6 (CH_{Ar/Hetar}), 142.9, 141.7, 140.8 (C_{Ar/Hetar}), 137.9 (CH_{Ar/Hetar}), 136.7, 134.2 (C_{Ar/Hetar}), 133.9, 132.6, 131.3, 129.5, 129.3, 129.0, 128.2, 125.6, 122.5 (CH_{Ar/Hetar}), 121.6 (C_{Ar/Hetar}), 93.2, 91.3 (C_{Alkin}), 20.3 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2920 (w), 2848 (w), 2749 (w), 2213 (w), 2182 (vw), 1692 (s), 1595 (m), 1576 (m), 1552 (m), 1440 (m), 1414 (s), 1265 (m), 1214 (m), 1193 (m), 1158 (m), 1117 (m), 997 (m), 773 (s), 756 (vs), 713 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 9), 282 (39), 280 (28), 269 (28), 268 (100), 267 (47), 266 (37), 265 (11), 255 (13), 254 (49), 239 (11), 140 (11), 127 (12), 63 (12), 51 (11), 39 (11). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO ([M+H]⁺) 298.1232, gefunden 298.1232.

4-Methyl-2-(2-(phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9j**)

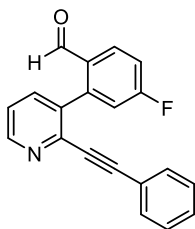
Das Produkt **9j** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 200.0 mg 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**) und 190.6 mg (2-Formyl-5-methylphenyl)boronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 97% (224 mg) erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.83 (s, 1H, CHO), 8.62 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.94 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.34 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.32 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.25–7.20 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.20–7.14 (m, 5H, CH_{Ar}), 2.41 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃):** δ = 190.7 (CHO), 149.4 (CH_{Ar/Hetar}), 144.9, 142.7, 141.5 (C_{Ar/Hetar}), 137.9 (CH_{Ar/Hetar}), 137.2, 132.1 (C_{Ar/Hetar}), 132.1 (CH_{Ar/Hetar}), 131.9 (CH_{Ph}), 129.9, 129.3 (CH_{Ar/Hetar}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.2, 122.7 (CH_{Ar/Hetar}), 121.8 (C_{Ar/Hetar}), 94.3, 87.6 (C_{Alkin}), 21.9 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2922 (w), 2850 (w), 2751 (w), 2217 (w), 1688 (s), 1601 (s), 1572 (m), 1554 (m), 1490 (s), 1445 (m), 1422 (s), 1395 (m), 1358 (m), 1265 (s), 1210 (s), 1177 (s), 1127 (m), 1100 (m), 1067 (m), 1024 (m), 890 (m), 810 (s), 773 (s), 756 (vs), 732 (s), 688 (vs), 622 (m), 525 (s) 455 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = °297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 1), 296 (10), 270 (10), 269 (36), 268 (100), 267 (20), 266 (9), 265 (7), 254 (32), 253 (14), 239 (8), 176 (7), 127 (15), 121 (7), 113 (7), 87 (7), 78 (7), 63 (17), 51 (8), 39 (9). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO ([M+H]⁺) 298.1232, gefunden 298.1236.

4-Methoxy-2-(2-(phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9k**)

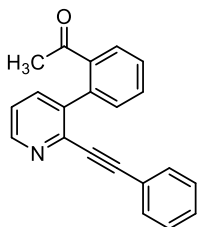
Das Produkt **9k** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 200.0 mg 3-Brom-2-(phenylethynyl)-pyridin (**8a**) und 209.2 mg (2-Formyl-5-methoxyphenyl)boronsäure als gelblicher Feststoff; **Smp.:** 93–96 °C in Ausbeuten von 93% (226 mg) erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.73 (d, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CHO), 8.63 (dd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H; CH_{Pyr}), 8.01 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.32 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.24–7.14 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.02 (ddd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.81 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 3.83 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 189.7 (CHO), 163.8 (C_{Ar/Hetar}), 149.6 (CH_{Ar/Hetar}), 143.8, 142.6 (C_{Ar/Hetar}), 137.8 (CH_{Ar/Hetar}), 136.9 (C_{Ar/Hetar}), 132.0 (CH_{Ph}), 130.5, 129.3 (CH_{Ar/Hetar}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.0 (C_{Ar/Hetar}), 122.7 (CH_{Ar/Hetar}), 121.8 (C_{Ar/Hetar}), 116.3, 114.9 (CH_{Ar/Hetar}), 94.3, 87.5 (C_{Alkin}), 55.9 (OCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2965 (w), 2920 (w), 2856 (w), 2840 (w), 2772 (w), 2219 (w), 1677 (s), 1591 (vs), 1552 (m), 1490 (m), 1469 (m), 1457 (m), 1438 (m), 1426 (s), 1399 (s), 1333 (m), 1280 (m), 1265 (m), 1236 (vs), 1216 (s), 1183 (s), 1156 (m), 1121 (s), 1092 (m), 1065 (m), 1032 (m), 1018 (s), 832 (s), 816 (s), 777 (s), 756 (vs) 688 (s), 661 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = °313 ([C₂₁H₁₅NO₂]⁺, 14), 285 (100), 284 (82), 270 (16), 269 (26), 254 (23), 242 (46), 241 (71), 240 (34), 213 (26), 128 (16), 127 (19), 121 (16), 77 (12), 63 (24). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO₂ ([M+H]⁺) 314.1181, gefunden 314.1174.

4-Fluor-2-(2-(phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9l**)

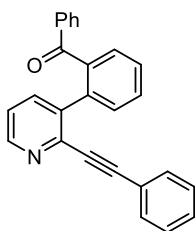
Das Produkt **9l** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 200.0 mg 3-Brom-2-(phenylethynyl)-pyridin (**8a**) und 195.2 mg (5-Fluor-2-formylphenyl)boronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 58% (135 mg) erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.86 (s, 1H, CHO), 8.73 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.14 (dd, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-F} = 5.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.41 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.34–7.19 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.15 (dd, ³J_{H-F} = 8.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz, 1H, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃):** δ = -103.13 (s, 1F, CF_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃):** δ = 189.3 (CHO), 165.7 (d, ¹J_{C-F} = 257.5 Hz, C_{Ar}), 150.2 (CH_{Ar}/Hetar), 144.3 (d, ³J_{C-F} = 9.4 Hz, C_{Ar}), 142.7 (C_{Ar}/Hetar), 137.6 (CH_{Ar}/Hetar), 135.5 (C_{Ar}/Hetar), 131.9 (CH_{Ph}), 131.0 (d, ⁴J_{C-F} = 3.0 Hz, C_{Ar}), 130.9 (d, ³J_{C-F} = 10.0 Hz, CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}/Hetar), 128.5 (CH_{Ph}), 122.8 (CH_{Ar}/Hetar), 121.6 (C_{Ar}/Hetar), 118.4 (d, ²J_{C-F} = 22.4 Hz, CH_{Ar}), 116.5 (d, ²J_{C-F} = 21.9 Hz, CH_{Ar}), 94.5, 87.2 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2924 (w), 2850 (w), 2755 (w), 2215 (w), 1692 (s), 1603 (s), 1576 (s), 1554 (m), 1488 (s), 1449 (m), 1428 (m), 1395 (m), 1313 (m), 1278 (s), 1255 (m), 1230 (s), 1216 (s), 1187 (s), 903 (s), 810 (s), 773 (s), 754 (vs), 688 (vs) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = °301 ([C₂₀H₁₂FNO]⁺, 9), 300 (14), 274 (10), 273 (51), 272 (100), 271 (17), 270 (7), 244 (10), 127 (7), 122 (7), 76 (7), 75 (9), 51 (11), 50 (9). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₀H₁₂FNO ([M+H]⁺) 302.0981, gefunden 302.0976.

1-(2-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)phenyl)ethan-1-on (**9m**)

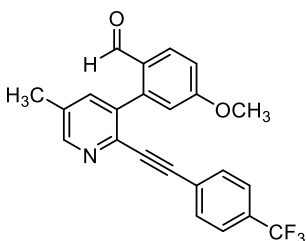
Das Produkt **9m** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 200.0 mg 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**) und 190.6 mg (2-Acetylphenyl)-boronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 60% (138 mg) erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.62 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.80 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.67–7.49 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.38 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.32 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.28–7.21 (m, 5H, CH_{Ar}), 2.30 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 200.8 (CO), 149.0 (CH_{Pyr}), 141.7, 140.4, 139.7, 137.8 (C_{Ar}/Hetar), 136.7 (CH_{Ar}/Hetar), 131.9 (CH_{Ph}), 131.6, 131.4, 129.0, 128.5, 128.4 (CH_{Ar}/Hetar), 128.4 (CH_{Ph}), 122.7 (CH_{Ar}/Hetar), 122.2 (C_{Ar}/Hetar), 92.8, 88.2 (C_{Alkin}), 29.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2957 (w), 2918 (m), 2850 (m), 1684 (s), 1490 (m), 1442 (m), 1416 (s), 1354 (m), 1278 (m), 1249 (s), 1109 (m), 997 (m), 954 (m), 775 (s), 754 (vs), 688 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = °297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 13), 296 (41), 255 (26), 254 (100), 253 (16), 252 (11), 251 (6), 226 (9), 127 (6), 126 (7), 113 (5), 43 (8). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₁H₁₅NO ([M]⁺) 297.11427, gefunden 297.11454.

Phenyl(2-(2-(phenylethynyl)pyridin-3-yl)phenyl)methanon (**9n**)

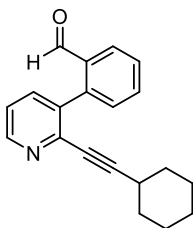
Das Produkt **9n** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 200.0 mg 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**), 262.7 mg (2-Benzoylphenyl)-boronsäure gelblicher Feststoff; **Smp.:** 100-102°C in Ausbeuten von 75% (209 mg) erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.42 (dd, ³*J* = 4.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.68–7.53 (m, 7H, CH_{Ar/Hetar}), 7.40–7.28 (m, 6H, CH_{Ar/Hetar}), 7.22–7.15 (m, 2H, CH_{Ar/Hetar}), 7.12 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ³*J* = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 197.7 (CO), 149.0 (CH_{Ar/Hetar}), 141.9, 139.5, 138.9, 137.9 (C_{Ar/Hetar}), 137.8 (CH_{Ar/Hetar}), 137.4 (C_{Ar/Hetar}), 133.0, 132.0, 131.4, 130.4, 130.0, 129.3, 129.1, 129.1, 128.5, 128.2 (CH_{Ar}), 122.5 (C_{Ar/Hetar}), 122.1 (CH_{Ar/Hetar}), 92.9, 88.5 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2922 (w), 2850 (w), 2219 (w), 1659 (s), 1595 (m), 1578 (m), 1552 (m), 1490 (m), 1445 (m), 1416 (s), 1313 (m), 1284 (s), 1263 (s), 1249 (s), 1212 (m), 1179 (m), 1154 (m), 1109 (m), 1069 (m), 997 (m), 925 (s), 806 (m), 775 (s), 754 (vs), 701 (vs), 688 (vs), 639 (vs) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °359 ([C₂₆H₁₇NO]⁺, 3), 358 (22), 331 (33), 330 (93), 282 (5), 254 (30), 253 (32), 252 (26), 251 (18), 227 (5), 226 (25), 225 (9), 224 (14), 202 (9), 201 (7), 200 (7), 199 (5), 128 (10), 127 (15), 126 (6), 106 (6), 105 (72), 100 (7), 78 (11), 77 (100), 76 (8), 75 (9), 51 (19). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₆H₁₇NO ([M+H]⁺) 360.1388, gefunden 360.1384.

4-Methoxy-2-(5-methyl-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9o**)

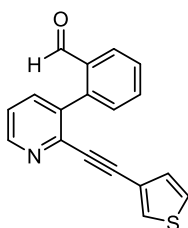
Das Produkt **9o** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 263.6 mg 3-Brom-5-methyl-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**8j**) und 209.2 mg (2-Formyl-5-methoxyphenyl)boronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 74% (227 mg) erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.78 (s, 1H, CHO), 8.53 (d, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.06 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.55 (d, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.49 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.30 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.07 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.85 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 2.44 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃):** δ = -62.97 (s, 3F, CF₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 189.7 (CHO), 163.8 (C_{Ar/Hetar}), 150.6 (CH_{Ar/Hetar}), 143.8, 139.4 (C_{Ar/Hetar}), 138.0 (CH_{Ar/Hetar}), 136.7, 133.5 (C_{Ar/Hetar}), 132.0 (CH_{Ar/Hetar}), 130.6 (q, ²*J*_{C-F} = 32.7 Hz, C_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar/Hetar}), 127.9, 125.8 (C_{Ar/Hetar}), 125.3 (q, ³*J*_{C-F} = 3.8 Hz, CH_{Ar}), 123.8 (q, ¹*J*_{C-F} = 272.1 Hz, C_{Ar}), 116.2, 114.7 (CH_{Ar/Hetar}), 91.1, 89.8 (C_{Alkin}), 55.8 (OCH₃), 18.5 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 3011 (w), 2976 (w), 1675 (s), 1593 (s), 1438 (m), 1321 (s), 1245 (vs), 1166 (s), 1121 (vs), 1105 (s), 1065 (s), 1049 (m), 1030 (m), 1016 (m), 853 (s), 832 (s), 775 (m), 725 (m), 624 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °395 ([C₂₃H₁₆F₃NO₂]⁺, 7), 368 (29), 367 (100), 366 (88), 352 (19), 351 (13), 336 (15), 324 (36), 323 (59), 322 (14), 255 (9), 254 (11), 253 (8), 195 (14), 176 (8), 145 (10), 128 (10), 127 (10), 69 (25), 63 (11). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₃H₁₆F₃NO₂ ([M+H]⁺) 396.1211, gefunden 396.1207.

2-(2-(Cyclohexylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9p**)

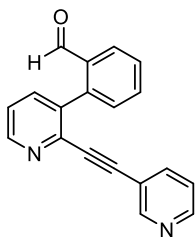
Das Produkt **9p** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 204.7 mg 3-Brom-2-(cyclohexylethynyl)pyridin (**8k**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als farbloses Öl in Ausbeuten von 59% (132 mg) erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.86 (d, 4J = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.62 (dd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.05 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.71–7.62 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.58–7.51 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.35 (dd, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.32 (dd, 3J = 7.8 Hz, 3J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.47–2.33 (m, 1H, CH_{Cy}), 1.63–1.53 (m, 2H, CH₂), 1.49–1.35 (m, 2H, CH₂), 1.30–1.13 (m, 6H, CH₂) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 191.2 (CHO), 149.7 (CH_{Ar/Hetar}), 143.6, 142.2 (C_{Ar/Hetar}), 137.4 (CH_{Ar/Hetar}), 136.5, 134.3 (C_{Ar/Hetar}), 133.8, 131.3, 128.8, 127.6, 122.2 (CH_{Ar/Hetar}), 100.1, 79.5 (C_{Alkin}), 31.7 (CH₂), 29.4 (CH_{Cy}), 25.8, 24.6 (CH₂) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (vw), 2926 (s), 2852 (m), 2751 (w), 2217 (w), 1694 (vs), 1597 (m), 1578 (m), 1552 (m), 1447 (m), 1418 (vs), 1261 (m), 1199 (s), 1119 (m), 997 (m), 826 (s), 806 (m), 775 (vs), 760 (vs), 645 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = °289 ([C₂₀H₁₉NO]⁺, 30), 288 (11), 272 (10), 246 (7), 207 (18), 206 (100), 204 (7), 180 (10), 179 (53), 178 (56), 177 (30), 176 (8), 152 (15), 151 (56), 150 (20), 83 (10), 55 (45), 53 (9), 51 (7), 41 (49), 39 (21), 29 (18). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₀H₁₉NO ([M+H]⁺) 290.1545, gefunden 290.1545.

2-(2-(Thiophen-3-ylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9q**)

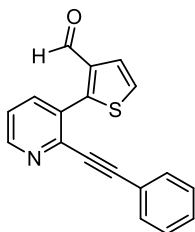
Das Produkt **9q** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 204.7 mg 3-Brom-2-(thiophen-3-ylethynyl)pyridin (**8l**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 71% (159 mg) erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.94 (d, 4J = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.68 (dd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.10 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.77–7.66 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.64–7.55 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.45–7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.32 (dd, 4J = 3.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thiophen}), 7.18 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thiophen}), 6.89 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thiophen}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 190.9 (CHO), 149.7 (CH_{Ar/Hetar}), 142.9, 141.5 (C_{Ar/Hetar}), 137.8 (CH_{Ar/Hetar}), 136.7, 134.4 (C_{Ar/Hetar}), 133.8, 131.5, 130.6, 129.7, 129.1, 127.9, 125.6, 122.7 (CH_{Ar/Hetar}), 120.9 (C_{Ar/Hetar}), 89.7, 87.3 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3103 (w), 3050 (w), 2957 (w), 2922 (w), 2850 (w), 2749 (w), 2209 (w), 1690 (s), 1659 (m), 1595 (m), 1574 (m), 1550 (m), 1426 (m), 1395 (s), 1356 (m), 1263 (m), 1216 (m), 1193 (s), 1160 (m), 1137 (m), 1111 (m), 1078 (m), 997 (m), 946 (m), 872 (m), 839 (m), 824 (m), 775 (vs), 758 (vs), 723 (s), 692 (s), 647 (s), 639 (s), 622 (s), 569 (s), 538 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = °289 ([C₁₈H₁₁NOS]⁺, 8), 288 (14), 262 (10), 261 (40), 260 (100), 232 (5), 228 (7), 216 (8), 214 (6), 188 (5), 187 (5), 133 (5), 127 (5), 111 (5), 77 (5), 76 (8), 75 (5), 51 (5), 50 (6), 45 (15). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₁₈H₁₁NOS ([M+H]⁺) 290.0639, gefunden 290.0643.

2-(2-(Pyridin-3-ylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9r**)

Das Produkt **9r** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 200.8 mg 3-Brom-2-(pyridin-3-ylethynyl)pyridin (**8m**) und 174.3 mg 2-Formylphenylboronsäure als gelbliches Öl in Ausbeuten von 70% (154 mg) erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.94 (d, 4J = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.72 (dd, 3J = 4.8 Hz, 3J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.49 (dd, 3J = 4.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.37 (d, 4J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.09 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.76 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.71 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65–7.58 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.57–7.52 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.44 (dd, 3J = 3.1 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.41 (dd, 3J = 3.1 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.21 (ddd, 3J = 7.9 Hz, 3J = 5.0 Hz, 5J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 190.9 (CHO), 152.2, 145.0, 149.2 (CH_{Ar}/Hetar), 142.3, 141.2 (C_{Ar}/Hetar), 138.9, 137.7 (CH_{Ar}/Hetar), 137.3, 134.4 (C_{Ar}/Hetar), 133.9, 131.5, 129.3, 128.2, 123.3 123.3 (CH_{Ar}/Hetar), 119.2 (C_{Ar}/Hetar), 90.9, 90.0 (C_{Alkin}). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3041 (w), 2922 (w), 2850 (w), 2749 (w), 2221 (w), 1692 (s), 1595 (m), 1581 (m), 1552 (m), 1477 (s), 1440 (m), 1418 (s), 1265 (m), 1230 (m), 1214 (m), 1193 (s), 1160 (m), 1119 (m), 1092 (m), 1065 (m), 1039 (m), 1022 (m), 997 (m), 956 (m), 824 (m), 806 (s), 773 (vs), 762 (vs), 734 (m), 701 (vs), 645 (s), 624 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = °284 ([C₁₉H₁₂N₂O]⁺, 6), 283 (12), 257 (9), 256 (48), 255 (100), 228 (12), 227 (7), 201 (8), 175 (7), 128 (13), 127 (7), 114 (7), 102 (7), 101 (11), 87 (7), 76 (9), 75 (10), 74 (8), 51 (8). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₁₉H₁₂N₂O ([M+H]⁺) 285.1028, gefunden 285.1027.

3-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)thiophen-2-carbaldehyd (**9s**)

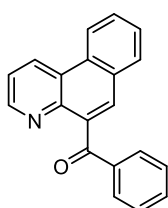
Das Produkt **9s** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 7 ausgehend von 200.0 mg 3-Brom-2-(phenylethynyl)pyridin (**8a**) und 181.3 mg (2-Formylthiophen-3-yl)boronsäure als gelblicher Feststoff; **Smp.:** 109-111 °C in Ausbeuten von 45% (101 mg) erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.84 (d, 4J = 1.2 Hz, 1H, CHO), 8.72 (dd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.82 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.75 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.39 (dd, 3J = 7.8 Hz, 3J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.38–7.35 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.35–7.29 (m, 5H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 183.1 (CHO), 150.2 (CH_{Ar}/Hetar), 146.4, 142.6, 140.2 (C_{Ar}/Hetar), 137.8, 133.8 (CH_{Ar}/Hetar), 132.6 (C_{Ar}/Hetar), 132.0 (CH_{Ph}), 131.3, 129.4 (CH_{Ar}/Hetar), 128.5 (CH_{Ph}), 122.6 (CH_{Ar}/Hetar), 121.7 (C_{Ar}/Hetar), 93.6, 87.6 (C_{Alkin}). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2924 (m), 2850 (m), 2213 (w), 1653 (s), 1576 (m), 1556 (m), 1490 (m), 1469 (m), 1418 (s), 1368 (m), 1358 (m), 1247 (m), 1216 (s), 1195 (s), 1109 (s), 1045 (m), 907 (m), 855 (m), 754 (vs), 688 (s), 680 (s), 666 (vs), 645 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = °290 (11), 289 (40), 288 ([C₁₈H₁₀NOS]⁺, 91), 263 (5), 262 (22), 261 (85), 260 (100), 259 (25), 258 (6), 232 (6), 228 (7), 216 (6), 189 (5), 131 (7), 130 (15), 109 (9), 108 (8), 105 (5). **HR-MS (EI):** berechnet für C₁₈H₁₀NOS ([M]⁺) 288.04776, gefunden 288.04774.

Synthesevorschrift 8 - Darstellung von Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon-Derivaten am Beispiel der Synthese von Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon (**10a**)

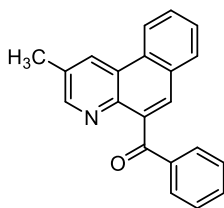
Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 2-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9a**) (0.352 mmol, 1.0 Äq.), *para*-Toluensulfonsäure Monohydrat (*p*TSA·H₂O) (5.3 mmol, 15.0 Äq.) und 4 mL Toluol befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 100°C erhitzt und für 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird die organische Säure mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und das rohe Produktgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon (**10a**)



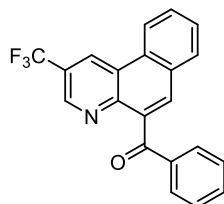
Das Produkt **10a** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 100 mg 2-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9a**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 72% (72 mg); **Smp.:** 162-164 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.99 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.86 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.67 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.03 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.00-7.94 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.94-7.88 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.78 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74-7.65 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.60-7.51 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.46-7.37 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 197.8 (CO), 149.9 (CH_{Ar}/Hetar), 146.4, 138.0, 137.9 (C_{Ar}/Hetar), 133.4, 131.0 (CH_{Ar}/Hetar), 130.6 (C_{Ar}/Hetar), 130.4 (CH_{Ph}), 130.3 (C_{Ar}/Hetar), 130.0, 129.5 (CH_{Ar}/Hetar), 128.5 (CH_{Ph}), 128.4, 128.02 (CH_{Ar}/Hetar), 125.6 (C_{Ar}/Hetar), 122.8, 122.0 (CH_{Ar}/Hetar) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 2959 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1655 (s), 1620 (m), 1597 (m), 1576 (m), 1486 (w), 1449 (m), 1372 (m), 1319 (m), 1247 (s), 1238 (s), 1210 (m), 1195 (m), 1175 (m), 1162 (m), 1142 (m), 1109 (m), 1096 (m), 1074 (m), 1061 (m), 1036 (m), 1022 (m), 999 (m), 950 (m), 921 (m), 894 (s), 851 (m), 818 (m), 804 (s), 781 (s), 769 (m), 746 (vs), 723 (vs), 699 (vs), 674 (s), 651 (m), 616 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °283 ([C₂₀H₁₃NO]⁺, 7), 282 (8), 255 (29), 254 (100), 253 (10), 177 (13), 151 (12), 127 (8), 77 (23), 51 (8). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₀H₁₃NO ([M]⁺) 283.09917, gefunden 283.09869.

(2-Methylbenzo[f]chinolin-5-yl)(phenyl)methanon (**10b**)

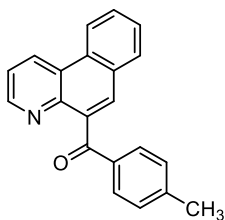
Das Produkt **10b** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 105 mg 2-(5-Methyl-2-(phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9b**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 94% (99 mg); **Smp.**: 177–180 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.80–8.77 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.74 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.66 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.97–7.93 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.92–7.87 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.76 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72–7.65 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.59–7.52 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.45–7.37 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.59 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 197.8 (CO), 151.2 (CH_{Ar}/Heter), 144.0, 137.9, 137.5 (C_{Ar}/Heter), 133.3 (CH_{Ar}/Heter), 131.7, 130.7 (C_{Ar}/Heter), 130.7 (CH_{Ar}/Heter), 130.3 (CH_{Ph}), 130.1 (C_{Ar}/Heter), 129.5, 129.3 (CH_{Ar}/Heter), 128.5 (CH_{Ph}), 128.2, 127.9 (CH_{Ar}/Heter), 125.4 (C_{Ar}/Heter), 122.8 (CH_{Ar}/Heter), 19.2 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 3031 (w), 3013 (w), 3002 (w), 2957 (w), 2918 (m), 2852 (m), 1725 (w), 1655 (vs), 1620 (m), 1597 (m), 1578 (m), 1492 (m), 1453 (m), 1381 (m), 1321 (m), 1276 (m), 1247 (s), 1214 (m), 1177 (s), 1113 (m), 1063 (m), 1045 (m), 1024 (m), 960 (m), 921 (m), 894 (s), 868 (m), 820 (s), 797 (m), 752 (vs), 729 (s), 705 (m), 688 (vs), 647 (m), 624 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 7), 296 (6), 269 (35), 268 (100), 267 (8), 266 (8), 190 (10), 165 (9), 164 (6), 163 (7), 148 (9), 134 (9), 77 (44), 51 (24), 50 (6). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO ([M+H]⁺) 298.1232, gefunden 298.1229.

Phenyl(2-(trifluormethyl)benzo[f]chinolin-5-yl)methanon (**10c**)

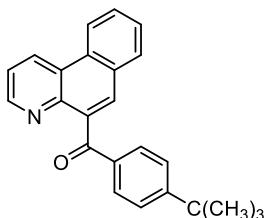
Das Produkt **10c** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 124 mg 2-(2-(Phenylethynyl)-5-(trifluormethyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9c**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 75% (93 mg); **Smp.**: 199–201 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.24 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.08–9.04 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.72 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.03 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.92–7.85 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.85–7.74 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.64–7.53 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.47–7.40 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -61.61 (s, 3F, CF₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 197.0 (CO), 148.2 (q, ⁴*J*_{C-F} = 1.2 Hz, C_{Pyr}), 145.9 (q, ³*J*_{C-F} = 3.4 Hz, CH_{Pyr}), 137.8, 137.7, 133.6 (C_{Ar}/Heter), 132.4 (CH_{Ar}/Heter), 131.0 (C_{Ar}/Heter), 130.2 (CH_{Ph}), 130.0 (C_{Ar}/Heter), 129.9, 129.1, 129.0 (CH_{Ar}/Heter), 128.7 (q, ³*J*_{C-F} = 3.9 Hz, CH_{Pyr}), 128.6 (CH_{Ph}), 124.3 (CH_{Ar}/Heter), 124.4 (q, ²*J*_{C-F} = 33.0 Hz, C_{Pyr}), 123.9 (q, ¹*J*_{C-F} = 272.8 Hz, CF₃), 123.0 (CH_{Ar}/Heter) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 3037 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1667 (s), 1607 (m), 1595 (m), 1339 (m), 1319 (m), 1292 (s), 1269 (m), 1241 (s), 1201 (m), 1152 (s), 1109 (vs), 1086 (vs), 1055 (s), 1039 (m), 1016 (s), 979 (m), 956 (m), 913 (s), 898 (m), 882 (s), 859 (m), 818 (s), 793 (m), 752 (s), 744 (s), 719 (s), 696 (s), 680 (s), 664 (m), 635 (m), 624 (m), 600 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 351 ([C₂₁H₁₂F₃NO]⁺, 8), 350 (6), 323 (31), 322 (100), 226 (12), 177 (17), 176 (9), 161 (10), 150 (8), 105 (11), 78 (6), 77 (79), 75 (7), 51 (39), 50 (11). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₂F₃NO ([M+H]⁺) 352.0949, gefunden 352.0949.

Benzo[*f*]chinolin-5-yl(*p*-tolyl)methanon (**10d**)

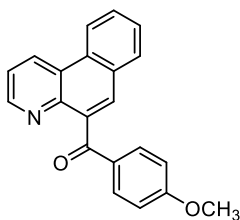
Das Produkt **10d** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 100 mg 2-(2-(*p*-Tolylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9d**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 63% (66 mg); **Smp.:** 182–185 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.00 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.89 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.66 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.01 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.96 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.81 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.78–7.74 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.74–7.66 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.57 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 4.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.21 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.40 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 197.4 (CO), 149.8 (CH_{Ar}/Hetar), 146.3, 144.3, 138.1, 135.4 (C_{Ar}/Hetar), 131.1 (CH_{Ar}/Hetar), 130.6 (C_{Ar}/Hetar), 130.5 (CH_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}/Hetar), 129.9, 129.5 (CH_{Ar}/Hetar), 129.2 (CH_{Ar}), 128.3, 128.0 (CH_{Ar}/Hetar), 125.6 (C_{Ar}/Hetar), 122.8, 121.9 (CH_{Ar}/Hetar), 21.9 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1667 (s), 1603 (m), 1587 (m), 1570 (m), 1486 (m), 1447 (m), 1372 (m), 1319 (m), 1304 (m), 1251 (m), 1232 (m), 1210 (m), 1199 (m), 1175 (s), 1107 (m), 1061 (m), 1034 (m), 1016 (m), 921 (m), 896 (s), 855 (m), 839 (m), 828 (m), 793 (vs), 756 (vs), 746 (s), 707 (m), 684 (m), 661 (m), 624 (m), 616 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 9), 296 (8), 269 (30), 268 (100), 267 (13), 266 (6), 254 (17), 178 (7), 177 (15), 151 (17), 150 (11), 91 (12), 89 (6), 65 (12). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₁H₁₅NO ([M]⁺) 297.11482, gefunden 297.11425.

Benzo[*f*]chinolin-5-yl(4-(*tert*-butyl)phenyl)methanon (**10e**)

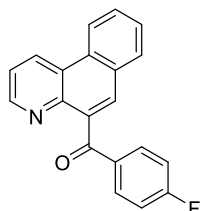
Das Produkt **10e** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 120 mg 2-(2-((4-(*tert*-Butyl)phenyl)ethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9e**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 87% (104 mg); **Smp.:** 105–107 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.07 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.97 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.69 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.86 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.83–7.76 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.76–7.68 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.63 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 4.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.44 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 197.1 (CO), 157.3 (C_{Ar}/Hetar), 149.6 (CH_{Ar}/Hetar), 145.7, 137.4, 135.1 (C_{Ar}/Hetar), 131.8 (CH_{Ar}/Hetar), 130.6 (C_{Ar}/Hetar), 130.5 (CH_{Ar}/Hetar), 130.4 (CH_{Ar}), 130.2 (C_{Ar}/Hetar), 129.6, 128.5, 128.2 (CH_{Ar}/Hetar), 125.8 (C_{Ar}/Hetar), 125.6 (CH_{Ar}), 122.9, 122.0 (CH_{Ar}/Hetar), 35.3 (C(CH₃)₃), 31.2 (C(CH₃)₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2926 (m), 2905 (w), 2866 (w), 1661 (s), 1601 (s), 1451 (m), 1405 (m), 1370 (m), 1317 (m), 1304 (m), 1273 (m), 1251 (s), 1201 (m), 1181 (s), 1111 (m), 1061 (m), 1014 (m), 919 (m), 892 (m), 847 (s), 793 (s), 781 (m), 748 (vs), 715 (s), 692 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 339 ([C₂₄H₂₁NO]⁺, 19), 311 (38), 310 (100), 294 (27), 282 (15), 255 (21), 254 (92), 178 (23), 177 (26), 151 (39), 150 (16), 148 (16), 133 (33), 115 (19), 91 (18), 77 (20), 57 (17), 41 (26), 39 (15). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₄H₂₁NO ([M+H]⁺) 340.1701, gefunden 340.1702.

Benzo[*f*]chinolin-5-yl(4-methoxyphenyl)methanon (**10f**)

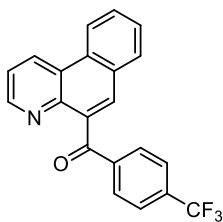
Das Produkt **10f** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 111 mg 2-(2-((4-Methoxyphenyl)ethinyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9f**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 70% (78 mg); **Smp.:** 169-171 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.02 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.92 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.67 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.01 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.96 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.88 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.82–7.74 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.74–7.66 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.59 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 4.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.89 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.84 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 196.2 (CO), 163.9 (C_{Ar}/H_{etar}), 149.7 (CH_{Ar}/H_{etar}), 146.1, 137.9 (C_{Ar}/H_{etar}), 132.7, 131.4 (CH_{Ar}/H_{etar}), 131.0, 130.6, 130.2 (C_{Ar}/H_{etar}), 130.0, 129.5, 128.3, 128.1 (CH_{Ar}/H_{etar}), 125.7 (C_{Ar}/H_{etar}), 122.8, 121.9, 113.8 (CH_{Ar}/H_{etar}), 55.6 (OCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2922 (m), 2844 (w), 1659 (s), 1589 (s), 1508 (m), 1486 (m), 1469 (m), 1445 (m), 1372 (m), 1325 (s), 1269 (s), 1247 (s), 1197 (m), 1166 (s), 1119 (m), 1109 (m), 1082 (m), 1063 (m), 1024 (s), 981 (m), 954 (m), 921 (m), 896 (s), 870 (w), 855 (m), 841 (s), 795 (s), 754 (vs), 740 (s), 686 (m), 624 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) =°313 ([C₂₁H₁₅NO₂]⁺, 17), 312 (9), 285 (33), 284 (100), 270 (16), 269 (10), 254 (10), 241 (32), 178 (10), 177 (19), 157 (10), 151 (26), 150 (16), 135 (13), 121 (15), 92 (32), 77 (37), 64 (21), 63 (19). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO₂ ([M+H]⁺) 314.1181, gefunden 314.1177.

Benzo[*f*]chinolin-5-yl(4-fluorphenyl)methanon (**10g**)

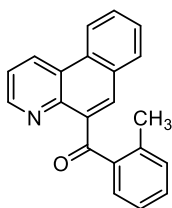
Das Produkt **10g** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 106 mg 2-(2-((4-Fluorphenyl)ethinyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9g**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 75% (80 mg); **Smp.:** 169-171 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.00 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.86 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.67 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.03 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.00–7.95 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.95–7.88 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.79 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.75–7.67 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.58 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 4.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.13–7.03 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -104.93 (s, 1F, C_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 196.25 (CO), 166.0 (d, ¹*J*_{C-F} = 255.2 Hz, C_{Ar}), 149.9 (CH_{Ar}/H_{etar}), 146.2, 137.7 (C_{Ar}/H_{etar}), 134.4 (d, ⁴*J*_{C-F} = 2.9 Hz, C_{Ar}), 132.9 (d, ³*J*_{C-F} = 9.4 Hz, CH_{Ar}), 131.1 (CH_{Ar}/H_{etar}), 130.6, 130.4 (C_{Ar}/H_{etar}), 130.1, 129.6, 128.5, 128.1 (CH_{Ar}/H_{etar}), 125.6 (C_{Ar}/H_{etar}), 122.8, 122.0 (CH_{Ar}/H_{etar}), 115.7 (d, ²*J*_{C-F} = 22.0 Hz, CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 3044 (w), 2998 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1661 (s), 1593 (s), 1576 (m), 1504 (m), 1488 (m), 1449 (m), 1407 (m), 1372 (m), 1315 (m), 1245 (s), 1224 (s), 1197 (m), 1152 (s), 1107 (m), 1094 (m), 1063 (m), 1051 (m), 966 (m), 923 (m), 896 (m), 847 (s), 814 (m), 791 (s), 767 (m), 746 (vs), 709 (m), 684 (m), 657 (m), 616 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) =°301 ([C₂₀H₁₂FNO]⁺, 6), 273 (30), 272 (100), 177 (11), 152 (6), 151 (13), 150 (13), 136 (6), 123 (6), 95 (23), 75 (15). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₀H₁₂FNO ([M]⁺) 301.08974, gefunden 301.08954.

Benzo[*f*]chinolin-5-yl(4-(trifluormethyl)phenyl)methanon (**10h**)

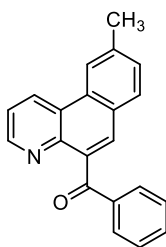
Das Produkt **10h** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 124 mg 2-(2-((4-(Trifluormethyl)-phenyl)ethinyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9h**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 92% (114 mg); **Smp.:** 184-186 °C erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.03 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.85 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.69 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.10 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.01 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.82 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ³*J* = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.61 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 4.3 Hz, 1H, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -63.0 (s, 3F, CF₃) ppm. **¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃):** δ = 196.9 (CO), 149.7 (CH_{Ar}/Heter), 146.0, 140.8, 137.0 (C_{Ar}/Heter), 134.4 (q, ²*J*_{C-F} = 32.5 Hz, C_{Ar}), 131.3, 130.9 (CH_{Ar}/Heter), 130.6, 130.5 (C_{Ar}/Heter), 130.4, 129.8, 128.8, 128.3 (CH_{Ar}/Heter), 125.7 (C_{Ar}/Heter), 125.5 (q, ³*J*_{C-F} = 3.6 Hz, CH_{Ar}), 123.8 (q, ¹*J*_{C-F} = 272.6 Hz, CF₃), 122.9, 122.2 (CH_{Ar}/Heter) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 1671 (s), 1327 (s), 1245 (m), 1236 (m), 1168 (s), 1156 (m), 1109 (vs), 1067 (s), 1016 (m), 921 (m), 900 (m), 859 (m), 849 (s), 795 (s), 769 (m), 748 (vs), 717 (m), 692 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °351 ([C₂₁H₁₂F₃NO]⁺, 6), 323 (31), 322 (100), 252 (8), 178 (9), 177 (19), 151 (28), 150 (17), 145 (28), 127 (16), 126 (9), 125 (11), 95 (11), 75 (17), 69 (11). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₂F₃NO ([M+H]⁺) 352.0949, gefunden 352.0950.

Benzo[*f*]chinolin-5-yl(*o*-tolyl)methanon (**10i**)

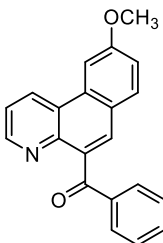
Das Produkt **10i** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 105 mg 2-(2-(*o*-Tolyl-ethinyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9i**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 85% (89 mg); **Smp.:** 152-154 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.95 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.87 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.62 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, *J* = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.02 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.94 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.78–7.71 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (ddd, ³*J* = 7.8 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.53 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 4.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.43 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.41–7.34 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.34–7.30 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.12–7.05 (m, 1H, CH_{Ar}), 2.75 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 199.8 (CO), 149.8 (CH_{Ar}/Heter), 146.2, 139.8, 139.1, 138.0 (C_{Ar}/Heter), 132.2, 131.9, 131.8, 130.9 (CH_{Ar}/Heter), 130.5, 130.4 (C_{Ar}/Heter), 130.4, 129.6, 128.4, 127.9 (CH_{Ar}/Heter), 125.6 (C_{Ar}/Heter), 125.4, 122.7, 121.8 (CH_{Ar}/Heter), 21.8 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2926 (w), 1671 (s), 1568 (m), 1482 (m), 1449 (m), 1372 (m), 1311 (m), 1243 (m), 1228 (s), 1193 (m), 1166 (m), 1057 (m), 896 (s), 855 (m), 797 (m), 785 (m), 754 (vs), 732 (vs), 709 (m), 672 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 2), 283 (15), 282 (78), 269 (27), 268 (100), 267 (18), 266 (12), 255 (9), 254 (39), 178 (13), 177 (19), 152 (11), 151 (29), 150 (18), 149 (10), 134 (19), 133 (7), 127 (15), 91 (34), 90 (13), 89 (21), 75 (9), 65 (41), 63 (19), 51 (13), 39 (21). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO ([M+H]⁺) 298.1232, gefunden 298.1232.

(9-Methylbenzo[f]chinolin-5-yl)(phenyl)methanon (**10j**)

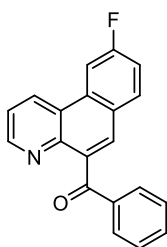
Das Produkt **10j** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 105 mg 4-Methyl-2-(2-(phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9j**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 77% (81 mg); **Smp.**: 192-194 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.02 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.89 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.46 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.02 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.94–7.84 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.61–7.51 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.46–7.36 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.67 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 197.8 (CO), 149.5 (CH_{Ar}/Hetar), 146.2, 138.8, 138.8, 138.0, 136.5 (C_{Ar}/Hetar), 133.3, 131.4 (CH_{Ar}/Hetar), 130.5 (C_{Ar}/Hetar), 130.5 (CH_{Ar}/Hetar), 130.3 (CH_{Ph}), 129.9, 129.5 (CH_{Ar}/Hetar), 128.5 (CH_{Ph}), 125.4 (C_{Ar}/Hetar), 122.6, 121.8 (CH_{Ar}/Hetar), 22.4 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (m), 2914 (w), 2852 (w), 1653 (vs), 1624 (m), 1597 (m), 1581 (m), 1572 (m), 1496 (m), 1457 (m), 1447 (m), 1420 (m), 1372 (m), 1321 (m), 1311 (m), 1280 (m), 1251 (s), 1236 (s), 1177 (m), 1154 (m), 1144 (m), 1117 (m), 1061 (m), 1039 (m), 1022 (m), 987 (m), 973 (m), 954 (m), 921 (s), 888 (s), 845 (m), 812 (s), 787 (s), 767 (m), 738 (m), 721 (vs), 692 (vs), 668 (s), 655 (m), 622 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 8), 296 (7), 269 (31), 268 (100), 267 (9), 266 (7), 190 (9), 177 (12), 165 (6), 164 (5), 163 (5), 148 (5), 134 (11), 121 (5), 77 (30), 51 (15). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO ([M+H]⁺) 298.1232, gefunden 298.1226.

(9-Methoxybenzo[f]chinolin-5-yl)(phenyl)methanon (**10k**)

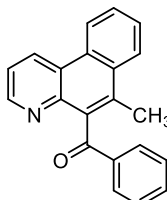
Das Produkt **10k** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 111 mg 4-Methoxy-2-(2-(phenyl-ethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9k**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 77% (86 mg); **Smp.**: 180-182 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.94 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.87 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.01 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.92-7.84 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.58–7.50 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.44–7.37 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.32 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 4.04 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 197.9 (CO), 160.1 (C_{Ar}/Hetar), 149.8 (CH_{Ar}/Hetar), 146.5, 138.1, 135.0 (C_{Ar}/Hetar), 133.2 (CH_{Ar}/Hetar), 132.1 (C_{Ar}/Hetar), 131.3, 131.1, 130.4, 130.3, 128.4 (CH_{Ar}/Hetar), 125.0, 125.0 (C_{Ar}/Hetar), 121.5, 118.2, 104.3 (CH_{Ar}/Hetar), 55.8 (OCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2926 (w), 1671 (s), 1568 (m), 1482 (m), 1449 (m), 1372 (m), 1311 (m), 1243 (m), 1228 (s), 1193 (m), 1166 (m), 1057 (m), 896 (s), 855 (m), 797 (m), 785 (m), 754 (vs), 732 (vs), 709 (m), 672 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °313 ([C₂₁H₁₅NO₂]⁺, 13), 312 (11), 285 (28), 284 (100), 269 (7), 242 (10), 241 (42), 240 (9), 165 (15), 164 (26), 157 (8), 142 (7), 138 (10), 135 (8), 120 (20), 105 (8), 77 (7), 51 (36), 50 (11). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₁H₁₅NO₂ ([M+H]⁺) 314.1181, gefunden 314.1178.

(9-Fluorbenzo[*f*]chinolin-5-yl)(phenyl)methanon (**10l**)

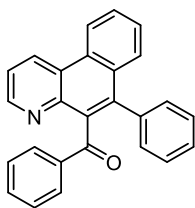
Das Produkt **10l** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 106 mg 4-Fluor-2-(2-(phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9l**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 66% (70 mg); **Smp.**: 198-200 °C erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.89 (d, ³*J* = 4.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.87 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.27 (dd, ³*J* = 10.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.02 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 5.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.89 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.61–7.54 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.48–7.44 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.42 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃):** δ = -110.28 (s, 1F, CF_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃):** δ = 197.5 (CO), 162.7 (d, ¹*J*_{C-F} = 249.2 Hz, C_{Ar}), 150.4 (CH_{Ar}/Hetar), 146.4, 137.8 (C_{Ar}/Hetar), 137.0 (d, ⁴*J*_{C-F} = 2.2 Hz, C_{Ar}), 133.5 (CH_{Ar}/Hetar), 132.1 (d, ³*J*_{C-F} = 8.6 Hz, C_{Ar}), 131.9 (d, ³*J*_{C-F} = 9.2 Hz, CH_{Ar}), 131.5 (CH_{Ar}/Hetar), 130.3 (CH_{Ph}), 129.7 (CH_{Ar}/Hetar), 128.5 (CH_{Ph}), 127.3 (d, ⁵*J*_{C-F} = 1.4 Hz, C_{Pyr}), 125.1 (d, ⁴*J* = 4.2 Hz, C_{Ar}/Hetar), 122.0 (CH_{Ar}/Hetar), 117.3 (d, ²*J*_{C-F} = 24.1 Hz, CH_{Ar}), 108.2 (d, ²*J*_{C-F} = 22.8 Hz, CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1653 (s), 1595 (m), 1578 (s), 1523 (m), 1492 (m), 1455 (m), 1414 (m), 1370 (m), 1321 (m), 1296 (m), 1255 (m), 1232 (m), 1208 (s), 1168 (s), 1057 (m), 909 (s), 890 (s), 859 (s), 818 (vs), 789 (s), 777 (vs), 729 (s), 692 (vs), 670 (s), 612 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 301 ([C₂₀H₁₂FNO]⁺, 7), 300 (6), 273 (30), 272 (100), 196 (7), 195 (13), 169 (16), 168 (10), 151 (6), 136 (14), 77 (44), 51 (25), 50 (7). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₀H₁₂FNO ([M+H]⁺) 302.0981, gefunden 302.0989.

(6-Methylbenzo[*f*]chinolin-5-yl)(phenyl)methanon (**10m**)

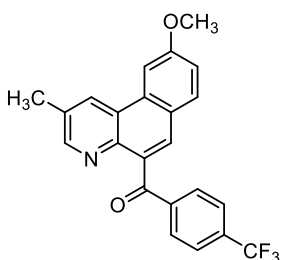
Das Produkt **10m** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 105 mg 1-(2-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)phenyl)ethan-1-on (**9m**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 94% (99 mg); **Smp.**: 169-171 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.97 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.81 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.73–8.68 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.21–8.17 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.92–7.87 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.83–7.72 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.59–7.48 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.45–7.38 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.62 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 199.8 (CO), 149.6 (CH_{Ar}), 146.5, 137.9, 136.6, 133.8 (C_{Ar}/Hetar), 133.6 (CH_{Ar}/Hetar), 131.4 (C_{Ar}/Hetar), 130.8 (CH_{Ar}/Hetar), 129.8 (CH_{Ph}), 129.7 (C_{Ar}/Hetar), 128.8 (CH_{Ph}), 128.0, 127.7, 125.3 (CH_{Ar}/Hetar), 124.6 (C_{Ar}/Hetar), 123.2, 121.3 (CH_{Ar}/Hetar), 17.0 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2920 (m), 2850 (m), 1659 (s), 1593 (m), 1480 (m), 1445 (m), 1412 (m), 1360 (m), 1311 (m), 1284 (m), 1238 (s), 1201 (m), 1170 (m), 1164 (m), 1111 (m), 1061 (m), 1036 (m), 1024 (m), 1001 (m), 991 (m), 968 (m), 940 (m), 898 (m), 828 (m), 775 (m), 746 (vs), 736 (vs), 701 (s), 680 (s), 643 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 297 ([C₂₁H₁₅NO]⁺, 11), 296 (6), 269 (27), 268 (100), 267 (19), 266 (8), 255 (13), 254 (67), 192 (9), 191 (21), 190 (19), 166 (7), 165 (7), 164 (16), 163 (23), 139 (11), 77 (55), 76 (7), 51 (32), 50 (8). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₁H₁₅NO ([M]⁺) 297.11482, gefunden 297.11480.

Phenyl(6-phenylbenzo[*f*]chinolin-5-yl)methanon (**10n**)

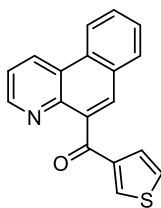
Das Produkt **10n** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 127 mg Phenyl(2-(2-(phenylethynyl)pyridin-3-yl)phenyl)methanon (**9n**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 75% (95 mg); **Smp.:** 237-239 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.08 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.91 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.78 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.79 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, ³*J* = 6.8 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.75–7.68 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.67–7.57 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.49–7.41 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.39–7.26 (m, 7H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 198.4 (CO), 150.1 (CH_{Ar}/Heter), 146.3, 139.7, 138.3, 137.1, 136.5 (C_{Ar}/Heter), 133.0 (CH_{Ar}/Heter), 131.3 (C_{Ar}/Heter), 130.8, 130.6 (CH_{Ar}/Heter), 130.1 (C_{Ar}/Heter), 129.6, 128.3, 128.2, 128.0, 128.0, 127.8, 127.8 (CH_{Ar}/Heter), 125.0 (C_{Ar}/Heter), 122.8, 121.9 (CH_{Ar}/Heter) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3066 (w), 3017 (w), 2955 (w), 2922 (m), 2852 (m), 1663 (s), 1595 (m), 1581 (m), 1473 (m), 1449 (m), 1407 (m), 1362 (m), 1309 (m), 1286 (m), 1236 (s), 1208 (m), 1168 (m), 1158 (m), 1067 (m), 952 (m), 886 (m), 837 (m), 789 (m), 764 (s), 750 (vs), 740 (s), 707 (s), 694 (vs), 684 (s), 657 (s), 622 (m), 602 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °359 ([C₂₆H₁₇NO]⁺, 5), 331 (32), 330 (100), 328 (12), 255 (9), 254 (51), 253 (15), 252 (10), 251 (11), 226 (11), 226 (11), 224 (7), 200 (6), 77 (46), 51 (14). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₆H₁₇NO ([M+H]⁺) 360.1388, gefunden 360.1388.

(9-Methoxy-2-methylbenzo[*f*]chinolin-5-yl)(4-(trifluormethyl)phenyl)methanon (**10o**)

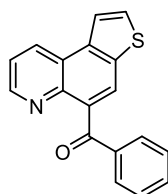
Das Produkt **10o** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 140 mg 4-Methoxy-2-(5-methyl-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9o**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 91% (127 mg); **Smp.:** 237-239 °C erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.66 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.63 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.94 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.88 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.32 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 4.06 (s, 3H, OCH₃), 2.58 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃):** δ = -62.98 (s, 3F, CF₃) ppm. **¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃):** δ = 197.2 (CO), 160.1 (C_{Ar}/Heter), 151.4 (CH_{Ar}/Heter), 144.6, 141.3, 134.7 (C_{Ar}/Heter), 134.1 (q, ²*J*_{C-F} = 32.6 Hz, C_{Ar}/Heter), 132.2, 131.3 (C_{Ar}/Heter), 131.2, 130.4, 130.3, 129.8 (CH_{Ar}/Heter), 125.4 (q, ³*J*_{C-F} = 3.6 Hz, CH_{Ar}/Heter), 125.2, 124.6 (C_{Ar}/Heter), 123.9 (q, ¹*J*_{C-F} = 272.6 Hz, CF₃), 118.1, 104.2 (CH_{Ar}/Heter), 55.8 (OCH₃), 19.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3015 (w), 2965 (w), 2922 (m), 2852 (w), 2831 (w), 1667 (m), 1611 (s), 1583 (m), 1508 (m), 1500 (m), 1463 (m), 1447 (m), 1424 (m), 1360 (m), 1331 (s), 1313 (m), 1304 (m), 1280 (m), 1249 (m), 1228 (s), 1218 (s), 1189 (m), 1152 (s), 1115 (vs), 1107 (vs), 1069 (vs), 1028 (s), 1018 (s), 952 (s), 923 (s), 892 (s), 855 (s), 843 (vs), 814 (s), 800 (s), 777 (m), 767 (s), 725 (m), 692 (s), 643 (m), 626 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 395 ([C₂₃H₁₆F₃NO₂]⁺, 13), 368 (6), 367 (29), 366 (100), 324 (5), 323, (30), 207 (7), 190 (6), 178 (7), 151 (5), 145 (27), 125 (5), 69 (5). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₂₃H₁₆F₃NO₂ ([M+H]⁺) 396.1211, gefunden 360.1213.

Benzo[*f*]chinolin-5-yl(thiophen-3-yl)methanon (**10q**)

Das Produkt (**10q**) konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 102 mg 2-(2-(Thiophen-3-ylethynyl)-pyridin-3-yl)benzaldehyd (**9q**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 76% (78 mg); **Smp.:** 138 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.96 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.90 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.62 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.04 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.94 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.83 (dd, ⁴*J* = 2.9 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thiophen}), 7.74 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.70–7.64 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.63 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thiophen}), 7.55 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 4.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.30 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 2.9 Hz, 1H, CH_{Thiophen}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 191.0 (CO), 149.9 (CH_{Ar}/Hetar), 146.0, 143.3, 138.3 (C_{Ar}/Hetar), 135.5, 131.0 (CH_{Ar}/Hetar), 130.3, 130.3 (C_{Ar}/Hetar), 129.6, 129.4, 128.6, 128.3, 128.0, 126.3 (CH_{Ar}/Hetar), 125.6 (C_{Ar}/Hetar), 122.7, 121.9 (CH_{Ar}/Hetar) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3114 (w), 3099 (w), 3066 (w), 3031 (w), 3002 (w), 1646 (s), 1506 (m), 1486 (m), 1451 (m), 1414 (m), 1393 (m), 1370 (m), 1304 (m), 1273 (m), 1247 (s), 1181 (m), 1076 (m), 913 (m), 900 (m), 874 (m), 841 (s), 789 (s), 756 (vs), 719 (s), 699 (s), 655 (m), 645 (m), 616 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °289 [C₁₈H₁₁NOS]⁺, 27) 288 (12), 262 (8), 261 (27), 260 (100), 228 (11), 178 (11), 177 (18), 152 (6), 151 (25), 150 (17), 145 (11), 111 (18), 109 (11), 83 (19), 82 (6), 75 (9), 74 (7), 51 (7), 45 (10), 39 (47). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₁₈H₁₁NOS ([M+H]⁺) 290.0639, gefunden 290.0636.

Phenyl(thieno[3,2-*f*]chinolin-5-yl)methanon (**10s**)

Das Produkt **10s** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 8 ausgehend von 102 mg 3-(2-(Phenylethynyl)pyridin-3-yl)thiophen-2-carbaldehyd (**9s**) und 1007 mg *p*TSA·H₂O als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 90% (92 mg); **Smp.:** 160-162 °C erhalten werden.

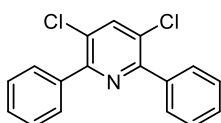
¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.87 (dd, ³*J* = 4.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.70 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.18 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.03 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.91-7.83 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.79 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.61–7.49 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.40 (dd, ³*J* = 10.4 Hz, ³*J* = 4.7 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 197.5 (CO), 149.3 (CH_{Ar}/Hetar), 144.9, 138.1, 137.1, 136.7, 135.5 (C_{Ar}/Hetar), 133.3, 132.3 (CH_{Ar}/Hetar), 130.4 (CH_{Ph}), 129.6 (CH_{Ar}/Hetar), 128.5 (CH_{Ph}), 124.4 (C_{Ar}/Hetar), 124.0, 122.1, 121.8 (CH_{Ar}/Hetar) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1651 (s), 1595 (m), 1572 (m), 1488 (m), 1447 (m), 1366 (m), 1319 (s), 1286 (m), 1257 (s), 1238 (m), 1205 (m), 1193 (m), 1177 (m), 1160 (m), 1150 (m), 1092 (m), 1057 (m), 1034 (m), 1022 (m), 921 (m), 900 (m), 882 (m), 832 (m), 806 (m), 781 (s), 748 (s), 738 (s), 713 (vs), 686 (s), 670 (s), 651 (s), 633 (s), 614 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °289 [C₁₈H₁₁NOS]⁺, 11), 288 (8), 262 (7), 261 (26), 260 (100), 184 (9), 183 (7), 140 (24), 130 (11), 113 (10), 77 (52), 63 (6), 51 (35), 50 (10). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₁₈H₁₁NOS ([M+H]⁺) 290.0639, gefunden 290.0645.

Kapitel 2.4

Synthesevorschrift 9 - Darstellung von 2,6-Diaryl-3,5-dichlorpyridinen am Beispiel der Synthese von 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**)

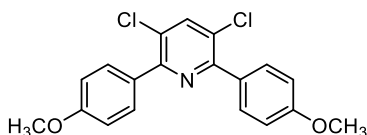
Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) (0.92 mmol, 1.0 Äq), Phenylboronsäure (2.3 mmol, 2.5 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5mol%), KF (5.53 mmol, 6.0 Äq.) und 15 mL Toluol befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 100°C erhitzt und für 22 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird das rohe Produktgemisch analog zur Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**)



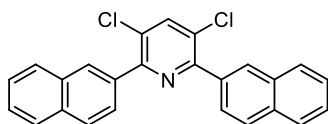
Das Produkt **12a** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 9 ausgehend von 200 mg 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) und 281 mg Phenylboronsäure als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 90% (249 mg); **Smp.:** 140-141 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.84–7.77 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.51–7.43 (m, 6H, CH_{Ph}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 154.4 (C_{Ar/Hetar}), 139.5 (CH_{Pyr}), 137.4 (C_{Ar/Hetar}), 129.6, 129.2 (CH_{Ph}), 128.6 (C_{Ar/Hetar}), 128.2 (CH_{Ph}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 1556 (w), 1532 (w), 1488 (w), 1447 (w), 1426 (w), 1406 (s), 1354 (m), 1311 (m), 1239 (w), 1198 (w), 1181 (w), 1160 (w), 1109 (m), 1070 (m), 1039 (m), 1029 (m), 1012 (m), 965 (w), 919 (w), 892 (m), 870 (m), 783 (w), 771 (m), 746 (s), 686 (vs), 647 (m), 602 (m), 511 (s), 476 (m), 443 (w), 414 (w), 404 (w) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 303 ([C₁₇H₁₁N³⁷Cl₂]⁺, 9), 302 (10), 301 ([C₁₇H₁₁N³⁵Cl³⁷Cl]⁺, 52), 300 (17), 299 ([C₁₇H₁₁N³⁵Cl₂]⁺, 80), 266 (34), 265 (19), 264 (100), 229 (17), 228 (29), 227 (28), 202 (10), 201 (10), 136 (9), 132 (10), 126 (19), 114 (12), 101 (8), 77 (8), 51 (8). **HR-MS (EI):** berechnet für C₁₇H₁₁N³⁵Cl₂ ([M]⁺) 299.02631, gefunden 299.02591; berechnet für C₁₇H₁₁N³⁵Cl³⁷Cl ([M]⁺) 301.02336, gefunden 301.02329; berechnet für C₁₇H₁₁N³⁷Cl₂ ([M]⁺) 303.02041, gefunden 303.02080.

3,5-Dichlor-2,6-bis(4-methoxyphenyl)pyridin (**12b**)

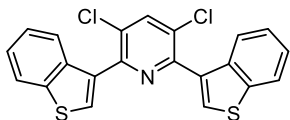
Das Produkt **12b** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 9 ausgehend von 200 mg 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) und 350 mg 4-Methoxyphenylboronsäure als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 77% (256 mg); **Smp.**: 145–150 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.77 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.70 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, CH_{Ar}), 6.88 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, CH_{Ar}), 3.75 (s, 6H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 160.4, 153.7 (C_{Ar}/Hetar), 139.5 (CH_{Pyr}), 131.1 (CH_{Ar}), 130.0, 127.5 (C_{Ar}/Hetar), 113.6 (CH_{Ar}), 55.4 (OCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 3005 (w), 2960 (w), 2933 (m), 2834 (m), 1610 (s), 1579 (m), 1505 (s), 1451 (m), 1420 (s), 1406 (s), 1354 (m), 1305 (m), 1268 (m), 1243 (vs), 1202 (m), 1175 (s), 1117 (m), 1109 (m), 1080 (s), 1024 (s), 1006 (s), 950 (m), 905 (m), 874 (m), 843 (m), 829 (vs), 816 (s), 798 (m), 787 (s), 763 (s), 734 (m), 680 (m), 672 (m), 660 (m), 631 (m), 604 (m), 592 (s), 536 (s), 519 (s), 509 (s), 493 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 363 ([C₁₉H₁₅O₂N³⁷Cl₂]⁺, 12), 362 (14), 361 ([C₁₉H₁₅O₂N³⁵Cl³⁷Cl]⁺, 65), 360 (23), 359 ([C₁₉H₁₅O₂N³⁵Cl₂]⁺, 100), 324 (6), 318 (6), 316 (10), 311 (5), 309 (15), 274 (8), 273 (5), 272 (5), 246 (7), 238 (7), 214 (5), 203 (8), 202 (9), 176 (5), 123 (5), 113 (8), 87 (5), 63 (8). **HR-MS (EI):** berechnet für C₁₉H₁₅O₂N³⁵Cl₂ ([M]⁺) 359.04744, gefunden 359.04705; berechnet für C₁₉H₁₅O₂N³⁵Cl³⁷Cl ([M]⁺) 361.04449, gefunden 361.04430; berechnet für C₁₉H₁₅O₂N³⁷Cl₂ ([M]⁺) 363.04154, gefunden 363.04202.

3,5-Dichlor-2,6-di(naphthalen-2-yl)pyridin (**12c**)

Das Produkt **12c** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 9 ausgehend von 200 mg 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) und 397 mg Naphthalen-2-ylboronsäure als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 91% (336 mg); **Smp.**: 146–150 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.35 (d, ⁴J = 0.8 Hz, 2H, CH_{Naph}), 8.02 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.99–7.86 (m, 8H, CH_{Naph}), 7.60–7.49 (m, 4H, CH_{Naph}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 154.4 (C_{Ar}/Hetar), 139.6 (CH_{Pyr}), 134.8, 133.6, 133.0 (C_{Ar}/Hetar), 129.5, 128.8 (CH_{Naph}), 128.8 (C_{Ar}/Hetar), 127.8, 127.8, 127.0, 127.0, 126.5 (CH_{Naph}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3127 (w), 3106 (w), 3051 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1556 (w), 1529 (m), 1501 (m), 1455 (m), 1428 (m), 1408 (m), 1348 (w), 1323 (m), 1253 (m), 1204 (m), 1154 (w), 1146 (w), 1130 (w), 1074 (m), 1057 (m), 1016 (m), 934 (m), 890 (w), 878 (s), 843 (m), 798 (m), 785 (w), 756 (vs), 746 (s), 721 (vs), 707 (s), 680 (m), 660 (m), 639 (m), 606 (w), 569 (w), 534 (m), 505 (m), 449 (s), 433 (m), 416 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 403 ([C₂₅H₁₅N³⁵Cl₂], 12), 402 (19), 401 ([C₂₅H₁₅N³⁵Cl³⁷Cl]⁺, 68), 400 (34), 399 ([C₂₅H₁₅N³⁵Cl₂]⁺, 100), 398 (12), 364 (21), 329 (16), 328 (30), 327 (26), 201 (12), 176 (20), 175 (11), 174 (10), 164 (17), 163 (12), 151 (14), 150 (17), 127 (13), 126 (14). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₅H₁₅N³⁵Cl₂ ([M]⁺) 399.05761, gefunden 399.05713; berechnet für C₂₅H₁₅N³⁵Cl³⁷Cl ([M]⁺) 401.05466, gefunden 401.05460.

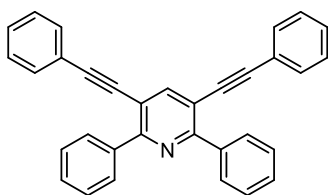
2,6-Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)-3,5-dichlorpyridin (**12d**)

Das Produkt **12d** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 9 ausgehend von 200 mg 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) und 410 mg Benzo[*b*]thiophen-3-yl-boronsäure als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 88% (335 mg); **Smp.:** 85–87 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.95–7.89 (m, 6H, CH_{Benzothiophen}), 7.41–7.34 (m, 4H, CH_{Benzothiophen}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 150.3, 140.0 (C_{Ar}), 139.4 (CH_{Pyr}), 137.9, 132.5, 129.8 (C_{Ar}), 129.0, 124.8, 124.7, 123.9, 122.7 (CH_{Benzothiophen}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3051 (m), 3020 (w), 1599 (w), 1552 (w), 1529 (m), 1505 (w), 1472 (m), 1435 (w), 1412 (s), 1389 (m), 1369 (w), 1350 (w), 1323 (m), 1270 (m), 1231 (w), 1200 (m), 1189 (w), 1158 (w), 1132 (m), 1097 (w), 1082 (m), 1031 (m), 956 (m), 942 (w), 897 (m), 886 (m), 855 (m), 814 (s), 769 (m), 759 (s), 746 (m), 736 (s), 697 (w), 674 (m), 641 (w), 610 (w), 521 (w), 484 (m), 474 (vs) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 415 (18), 414 ([C₂₁H₁₁N³⁷Cl₂S₂]⁺, 22), 413 (74), 412 ([C₂₁H₁₁N³⁵Cl³⁷ClS₂]⁺, 47), 411 (100), 410 ([C₂₁H₁₁N³⁵Cl₂S₂]⁺, 32), 378 (10), 377 (6), 376 (23), 374 (8), 342 (6), 341 (14), 340 (22), 339 (13), 296 (10), 207 (9), 192 (7), 182 (14), 170 (7), 164 (8), 159 (7), 157 (6), 148 (8), 138 (11), 137 (10), 134 (5), 113 (7), 93 (5), 89 (13), 69 (9), 63 (8), 45 (7). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₁H₁₁N³⁵Cl₂S₂ ([M]⁺) 410.97045, gefunden 410.97000; berechnet für C₂₁H₁₁N³⁵Cl³⁷ClS₂ ([M]⁺) 412.96750, gefunden 412.96796.

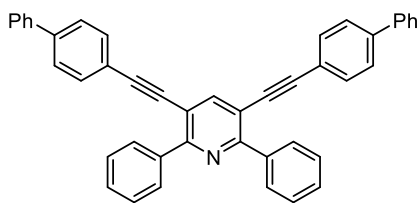
Synthesevorschrift 10 - Darstellung von 3,5-Dialkynyl 2,6-diarylpyridinen am Beispiel der Synthese von 2,6-Diphenyl-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**13a**)

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**) (0.35 mmol, 1.0 Äq.), Alkin (1.05 mmol, 3.0 Äq.), PdCl₂(CH₃CN)₂, (4mol%), XPhos (8mol%), CuI (3mol%), Diisopropylamin, 1,4-Dioxan befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 90°C erhitzt und für 18 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird das rohe Produktgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

2,6-Diphenyl-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**13a**)

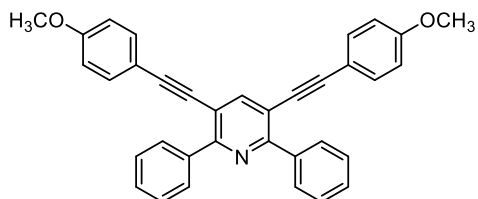
Das Produkt **13a** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 122 mg 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**) und 115 µL Phenylacetylen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 96% (145 mg); **Smp.:** 149–152 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.26–8.19 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.57–7.44 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.40–7.33 (m, 6H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 157.6 (C_{Ar/Hetar}), 145.6 (CH_{Pyr}), 139.1 (C_{Ar/Hetar}), 131.6, 129.7, 129.3, 128.9, 128.6, 128.0 (CH_{Ph}), 123.0, 115.8 (C_{Ar/Hetar}), 95.3, 87.2 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3077 (w), 3053 (w), 3022 (w), 2952 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1595 (w), 1486 (m), 1443 (m), 1420 (m), 1402 (w), 1317 (w), 1280 (w), 1255 (w), 1233 (w), 1208 (w), 1160 (w), 1070 (w), 1026 (w), 1014 (w), 985 (w), 975 (w), 911 (m), 851 (w), 779 (m), 752 (s), 705 (s), 688 (vs), 662 (m), 649 (m), 618 (m), 573 (w), 567 (w), 544 (w), 530 (s), 495 (m), 478 (m), 456 (w), 445 (w), 425 (w), 408(w) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 432 (28), 431 ([C₃₃H₂₁N]⁺, 100), 430 (77), 429 (10), 428 (21), 427 (6), 426 (5), 354 (13), 353 (11), 352 (14), 351 (11), 326 (6), 324 (7), 214 (10), 213 (11), 207 (6), 202 (6), 201 (5), 200 (12), 150 (5), 126 (5), 77 (9). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₃H₂₁N ([M]⁺) 431.16685, gefunden 431.16579.

3,5-Bis([1,1'-biphenyl]-4-ylethynyl)-2,6-diphenylpyridin (**13b**)

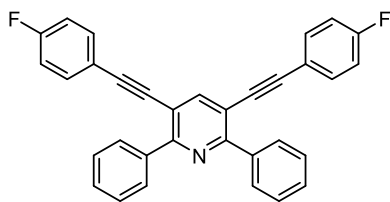
Das Produkt **13b** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 122 mg 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**) und 187 mg 4-Ethynylbiphenyl als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 50% (102 mg); **Smp.:** 172–175 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27–8.20 (m, 5H, CH_{Ar/Hetar}), 7.64–7.59 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.56–7.49 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.48–7.43 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.42–7.37 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 157.6 (C_{Ar/Hetar}), 145.5 (CH_{Pyr}), 141.6, 140.4, 139.1 (C_{Ar/Hetar}), 132.0, 129.7, 129.4, 129.1, 128.1, 127.9, 127.3, 127.2 (CH_{Ar}), 121.9, 115.9 (C_{Ar/Hetar}), 95.3, 87.9 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3053 (vw), 3028 (vw), 2962 (w), 1599 (w), 1519 (vw), 1484 (w), 1445 (w), 1420 (w), 1404 (w), 1259 (s), 1076 (s), 1018 (vs), 862 (m), 839 (m), 796 (vs), 761 (s), 738 (m), 721 (m), 693 (s), 579 (w), 559 (m), 532 (w), 513 (m), 484 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 583 ([C₄₅H₂₉N]⁺, 8), 343 (22), 342 (97), 341 (57), 325 (8), 311 (19), 251 (11), 249 (8), 233 (34), 224 (9), 222 (9), 202 (14), 201 (14), 183 (11), 158 (10), 157 (9), 142 (9), 141 (57), 128 (10), 97 (10), 91 (8), 85 (8), 84 (8), 83 (10), 81 (8), 71 (10), 69 (27), 57 (21), 55 (14), 44 (100), 43 (18), 41 (14), 36 (13), 32 (63). **HR-MS (EI):** berechnet für C₄₅H₂₉N ([M]⁺) 583.22945, gefunden 583.22784.

3,5-Bis((4-methoxyphenyl)ethynyl)-2,6-diphenylpyridin (**13c**)

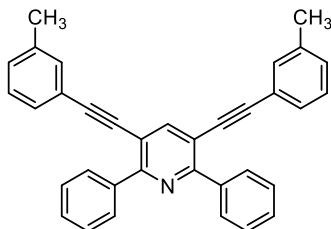
Das Produkt **13c** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 122 mg 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**) und 136 μ L 4-Ethynylanisol als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 98% (169 mg); **Smp.:** 156–158 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 4H, CH_{Ph}), 8.15 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.54–7.44 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.39 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, CH_{Ar}), 6.88 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, CH_{Ar}), 3.83 (s, 6H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 160.1, 157.0 (C_{Ar/Hetar}), 145.0 (CH_{Pyr}), 139.2 (C_{Ar/Hetar}), 133.1, 129.6, 129.2, 128.0 (CH_{Ar}), 116.2, 115.2 (C_{Ar/Hetar}), 114.3 (CH_{Ar}), 95.4, 86.1 (C_{Alkin}), 55.5 (OCH₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2933 (w), 2836 (w), 2205 (w), 1606 (m), 1566 (w), 1509 (s), 1486 (m), 1463 (m), 1451 (m), 1437 (m), 1420 (m), 1290 (m), 1249 (vs), 1173 (s), 1127 (m), 1107 (m), 1026 (s), 905 (m), 837 (s), 822 (vs), 767 (m), 744 (vs), 697 (vs), 649 (m), 639 (m), 532 (s), 495 (m), 480 (m), 404 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 493 (7), 492 (35), 491 ([C₃₅H₂₅NO₂]⁺, 100), 490 (10), 477 (10), 476 (27), 432 (5), 201 (5). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₃₅H₂₅NO₂ ([M+H]⁺) 492.19581, gefunden 492.19548; berechnet für C₃₅H₂₅NO₂ ([M+Na]⁺) 514.17775, gefunden 514.17723.

3,5-Bis((4-fluorphenyl)ethynyl)2,6-diphenylpyridin (**13d**)

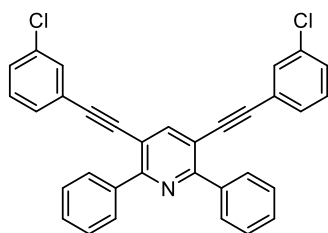
Das Produkt **13d** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 122 mg 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**) und 120 μ L 4-Fluorphenylacetylen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 95% (156 mg); **Smp.:** 180 °C erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.19 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.7 Hz, 4H, CH_{Ar}), 8.17 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.56–7.47 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.9 Hz, $^4J_{\text{H-F}}$ = 5.4 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.06 (dd, 3J = 8.7 Hz, 3J = 8.7 Hz, 4H, CH_{Ar}) ppm. **$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3):** δ = –109.78 ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 162.9 (d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 250.5 Hz, C_{Ar}), 157.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 145.3 (CH_{Pyr}), 139.1 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 133.5 (d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 8.5 Hz, CH_{Ar}), 129.6, 129.4, 128.0 (CH_{Ph}), 119.1 (d, $^4J_{\text{C-F}}$ = 3.4 Hz, C_{Ar}), 116.0 (d, $^2J_{\text{C-F}}$ = 22.2 Hz, CH_{Ar}), 115.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 94.2 (C_{Alkin}), 86.9 (d, $^5J_{\text{C-F}}$ = 1.1 Hz, C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 1894 (w), 1599 (m), 1505 (s), 1488 (m), 1449 (w), 1426 (m), 1395 (w), 1231 (s), 1220 (s), 1183 (w), 1154 (m), 1092 (w), 1076 (w), 1029 (w), 1014 (w), 923 (w), 909 (w), 833 (vs), 800 (w), 777 (w), 763 (w), 744 (s), 695 (s), 674 (m), 647 (m), 616 (w), 530 (s), 503 (w), 484 (m), 468 (w), 437 (w), 418 (w) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 469 (5), 468 (31), 467 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{NF}_2]^+$, 100), 466 (81), 465 (8), 464 (17), 463 (5), 372 (5), 371 (6), 370 (9), 369 (5), 232 (9), 223 (10), 218 (5). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{NF}_2$ ($[\text{M}]^+$) 467.14801, gefunden 467.14667.

2,6-Diphenyl-3,5-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**13e**)

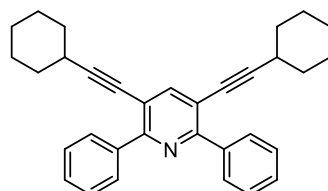
Das Produkt **13e** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 122 mg 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**) und 136 μ L 3-Ethynyltoluen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 97% (156 mg); **Smp.:** 133 – 134 °C erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.26 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.7 Hz, 4H, CH_{Ar}), 8.20 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.59–7.48 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.34–7.22 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.18 (d, 3J = 7.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.37 (s, 6H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):** δ = 157.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 145.6 (CH_{Pyr}), 139.0, 138.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 132.1, 129.7, 129.6, 129.3, 128.7, 128.4, 128.0 (CH_{Ar}), 122.8, 115.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 95.5, 86.9 (C_{Alkin}), 21.4 (CH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 3032 (w), 2954 (w), 2917 (w), 1599 (w), 1579 (w), 1564 (w), 1511 (vw), 1482 (m), 1445 (w), 1424 (m), 1391 (w), 1311 (w), 1247 (w), 1173 (vw), 1125 (w), 1092 (w), 1076 (w), 1029 (w), 1016 (w), 969 (w), 907 (m), 878 (w), 781 (s), 769 (m), 744 (s), 695 (s), 686 (vs), 664 (m), 653 (m), 616 (w), 507 (m), 478 (w), 460 (w), 441 (m), 404 (w) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 461 (6), 460 (33), 459 ($[\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}]^+$, 100), 458 (60), 456 (6), 445 (5), 444 (14), 443 (5), 442 (10), 428 (5), 366 (5), 229 (5), 220 (12), 214 (14), 213 (16). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}$ ($[\text{M}]^+$) 459.19815, gefunden 459.19734.

3,5-Bis((3-chlorphenyl)ethynyl)-2,6-diphenylpyridin (**13f**)

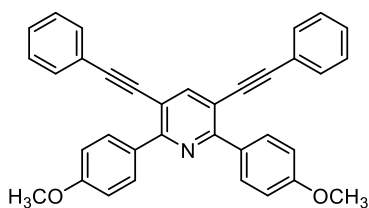
Das Produkt **13f** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 122 mg 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**) und 129 μ L 3-Chlorphenylacetylen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 52% (91 mg); **Smp.**: 184 °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.11–8.04 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 7.47–7.39 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.34 (d, 4J = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.27–7.15 (m, 6H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 158.1 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 145.7 (CH_{Pyr}), 138.9, 134.5 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 131.4, 129.8, 129.7, 129.6, 129.6, 129.2, 128.1 (CH_{Ar}), 124.6, 115.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 93.8, 88.2 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3086 (w), 3067 (w), 3030 (w), 2954 (w), 2923 (m), 2853 (m), 1556 (w), 1531 (m), 1488 (w), 1447 (w), 1426 (w), 1406 (s), 1354 (m), 1332 (m), 1311 (m), 1237 (m), 1195 (m), 1181 (m), 1107 (m), 1094 (m), 1082 (m), 1070 (m), 1039 (m), 1029 (m), 1012 (s), 963 (m), 919 (m), 892 (m), 870 (s), 783 (m), 771 (m), 746 (s), 686 (vs), 647 (m), 616 (m), 602 (s), 542 (m), 511 (s), 474 (m), 441 (m), 412 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 503 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{37}\text{Cl}_2]^+$, 14), 502 (27), 501 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]^+$, 67), 500 (72), 499 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}_2]^+$, 100), 498 (62), 465 (6), 464 (15), 463 (11), 462 (18), 461 (5), 428 (13), 427 (18), 426 (10), 425 (9), 388 (6), 386 (5), 352 (7), 351 (7), 324 (6), 214 (41), 200 (14), 199 (8), 162 (5), 142 (5). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}_2$ ($[\text{M}]^+$) 499.08891, gefunden 499.08818; berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ ($[\text{M}]^+$) 501.08596, gefunden 501.08613.

3,5-Bis(cyclohexylethynyl)-2,6-diphenylpyridin (**13g**)

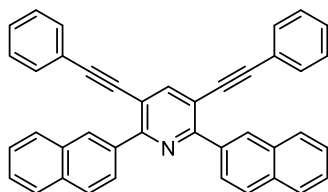
Das Produkt **13g** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 122 mg 3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin (**12a**) und 137 μ L Cyclohexylacetylen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 95% (148 mg); **Smp.**: 181 °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.20–8.06 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.93 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.45–7.40 (m, 6H, CH_{Ph}), 2.68–2.51 (m, 2H, CH_{Cy}), 1.89–1.76 (m, 4H, CH_2), 1.75–1.63 (m, 5H, CH_2), 1.63–1.43 (m, 6H, CH_2), 1.43–1.24 (m, 5H, CH_2) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 156.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 146.2 (CH_{Pyr}), 139.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 129.6, 128.9, 127.8 (CH_{Ph}), 116.5 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 100.6, 78.3 (C_{Alkin}), 32.3 (CH_2), 30.0 (CH_{Cy}), 26.0, 24.9 (CH_2) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 1599 (m), 1505 (s), 1488 (m), 1449 (w), 1426 (m), 1395 (w), 1231 (s), 1220 (s), 1183 (w), 1154 (m), 1092 (m), 1014 (m), 909 (w), 833 (vs), 800 (m), 775 (w), 744 (s), 695 (s), 674 (m), 647 (m), 616 (w), 530 (s), 501 (w), 484 (m), 468 (m), 437 (w), 416 (w) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 444 (32), 443 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}]^+$, 100), 442 (48), 414 (13), 402 (12), 389 (11), 388 (29), 375 (12), 362 (21), 330 (10), 328 (12), 318 (14), 317 (11), 316 (12), 315 (9), 306 (10), 305 (10), 304 (22), 303 (9), 302 (9), 292 (14), 291 (14), 290 (9), 280 (11), 279 (10), 67 (12), 55 (15), 41 (20). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}$ ($[\text{M}]^+$) 443.26075, gefunden 443.26048.

2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**13h**)

Das Produkt **13h** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 143 mg 3,5-Dichlor-2,6-bis((4-methoxyphenyl)ethynyl)pyridin (**12b**) und 115 μL Phenylacetylen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 80% (138 mg); **Smp.**: 187–190 °C erhalten werden.

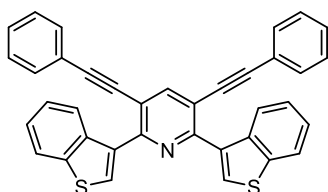
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.24 (d, 3J = 9.0 Hz, 4H, CH_{Ar}), 8.15 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.51–7.47 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.38–7.35 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.03 (d, 3J = 9.0 Hz, 4H, CH_{Ar}), 3.90 (s, 6H, OCH_3) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 160.7, 156.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 146.0 (CH_{Pyr}), 131.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 131.6, 131.1, 128.8, 128.6 (CH_{Ar}), 123.2, 114.5 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 113.4 (CH_{Ar}), 94.9, 87.6 (C_{Alkin}), 55.5 (OCH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2997 (w), 2958 (w), 2933 (w), 2908 (w), 2834 (w), 1606 (s), 1577 (m), 1515 (m), 1488 (s), 1463 (m), 1441 (m), 1422 (s), 1393 (m), 1371 (w), 1296 (m), 1247 (vs), 1173 (s), 1134 (m), 1111 (m), 1070 (m), 1022 (s), 1004 (m), 954 (w), 940 (w), 919 (m), 907 (m), 835 (s), 814 (m), 787 (m), 754 (vs), 688 (s), 670 (m), 651 (m), 614 (m), 550 (m), 534 (s), 513 (m), 493 (m), 478 (m), 449 (m), 414 (m), 404 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 493 (7), 492 (32), 491 ($[\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{NO}_2]^+$, 100), 490 (27), 447 (8), 432 (6), 404 (7), 404 (12), 403 (11), 402 (13), 446 (9), 215 (8), 214 (10), 213 (12), 208 (33), 207 (20), 201 (9), 200 (12), 194 (16), 189 (12), 188 (6), 162 (7), 77 (6), 73 (7). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ ($[\text{M}]^+$) 491.18798, gefunden 491.18788.

2,6-Di(naphthalen-2-yl)-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**13i**)

Das Produkt **13i** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 161 mg 3,5-Dichlor-2,6-bis(naphthalen-2-ylethynyl)pyridin (**12c**) und 115 μL Phenylacetylen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 98% (182 mg); **Smp.**: 210–213 °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.84 (d, 4J = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.38 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 1.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.29 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.03–7.96 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.95–7.90 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.60–7.52 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.50–7.44 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.38–7.32 (m, 6H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 157.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 145.9 (CH_{Pyr}), 136.4, 133.9, 133.1 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 131.6, 129.6, 128.9, 128.9, 128.6, 127.9, 127.6, 127.2, 126.9, 126.3 (CH_{Ar}), 123.0, 116.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 95.7, 87.4 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3051 (m), 3020 (w), 1597 (w), 1566 (w), 1488 (s), 1472 (w), 1422 (s), 1348 (w), 1272 (w), 1231 (w), 1193 (w), 1175 (w), 1152 (w), 1127 (m), 1068 (w), 1018 (w), 942 (w), 901 (m), 860 (m), 818 (m), 783 (s), 750 (vs), 742 (vs), 684 (vs), 618 (w), 596 (w), 530 (m), 476 (s) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 533 (10), 532 (39), 531 ($[\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{N}]^+$, 100), 530 (56), 529 (9), 528 (14), 527 (7), 526 (5), 454 (7), 453 (8), 452 (10), 430 (5), 265 (6), 264 (14), 263 (8), 262 (5), 258 (6), 257 (8), 97 (6), 85 (5), 83 (6), 71 (7), 69 (15), 57 (10), 55 (7), 44 (20), 43 (8), 41 (6), 32 (30), 28 (65). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 532.20653, gefunden 532.20569.

2,6-Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**13j**)

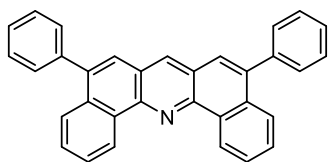


Das Produkt **13j** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 10 ausgehend von 161 mg 2,6-Bis(benzo[*b*]thiophen-3-ylethynyl)-3,5-dichlor-pyridin (**12d**) und 115 μ L Phenylacetylen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 98% (186 mg); **Smp.:** 180–185 °C °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.41–8.35 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 7.98–7.90 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 7.44–7.27 (m, 16H, $\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 153.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 144.9 (CH_{Pyr}), 140.1, 138.1, 134.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 131.7, 129.4, 129.0, 128.6, 125.1, 124.7, 124.6 (CH_{Ar}), 122.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 122.6 (CH_{Ar}), 116.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 96.0, 87.1 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3116 (w), 3075 (w), 3055 (w), 3028 (w), 2960 (w), 2921 (w), 2853 (w), 1597 (w), 1569 (w), 1519 (m), 1488 (s), 1453 (m), 1441 (m), 1430 (s), 1385 (w), 1334 (w), 1255 (w), 1204 (m), 1150 (w), 1064 (m), 1024 (m), 923 (w), 874 (m), 845 (w), 802 (w), 765 (m), 744 (vs), 723 (vs), 682 (vs), 639 (m), 622 (w) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 545 (10), 544 (25), 543 ($[\text{C}_{37}\text{H}_{21}\text{NS}_2]^+$, 47), 542 (34), 466 (12), 465 (16), 464 (12), 429 (10), 405 (12), 355 (10), 343 (11), 341 (26), 327 (18), 325 (12), 282 (12), 281 (39), 271 (14), 270 (12), 269 (24), 267 (11), 254 (11), 253 (28), 232 (11), 209 (13), 208 (13), 207 (73), 193 (14), 191 (13), 147 (19), 135 (28), 133 (16), 73 (100). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{21}\text{NS}_2$ ($[\text{M}]^+$) 543.11099, gefunden 543.10957.

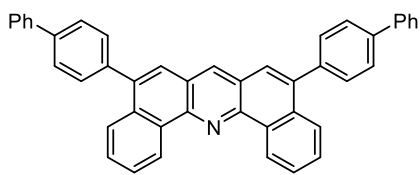
Synthesevorschrift 11 - Darstellung von 5,9-disubstituierten Dibenzo[*c,h*]acridinen am Beispiel der Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin (**14a**)

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 2,6-Diphenyl-3,5-bis(phenylethynyl)-pyridin (**13a**) (0.23 mmol, 1.0 Äq.) und Methansulfonsäure (MSA) (13.9 mmol, 60.0 Äq.) befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 120°C erhitzt und für 3 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird das rohe Produktgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin (**14a**)

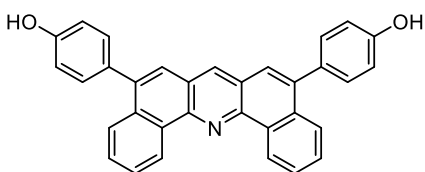
Das Produkt **14a** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 100 mg 2,6-Diphenyl-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**13a**) und 903 µL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 91% (91 mg); **Smp.**: 250–252 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.90 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.58 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.95 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.90–7.82 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.76 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.71 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.65–7.49 (m, 10H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 145.5, 140.4, 139.8 (C_{Ar/Hetar}), 134.72 (CH_{Pyr}), 133.2, 132.2 (C_{Ar/Hetar}), 130.1, 128.7, 128.6, 127.8, 127.1, 126.7, 126.0, 125.8 (CH_{Ar}), 125.37 (C_{Ar/Hetar}) ppm. **UV/VIS:** c = 4.8 · 10⁻⁶ mol · L⁻¹, λ_{max} (E)[nm] = 300 (0.2923), 313 (0.3611), 347 (0.0636), 363 (0.0361), 384 (0.0467), 405 (0.0618). **IR (ATR):** ν̃ = 3063 (w), 3024 (w), 2954 (w), 2921 (m), 2851 (m), 1618 (w), 1597 (w), 1581 (w), 1566 (w), 1507 (w), 1490 (w), 1472 (m), 1457 (w), 1443 (w), 1435 (w), 1404 (m), 1379 (w), 1342 (w), 1074 (w), 1039 (w), 1029 (w), 1008 (w), 913 (m), 857 (w), 808 (w), 773 (s), 759 (m), 742 (m), 730 (m), 701 (vs), 676 (m), 637 (w), 604 (m), 565 (w), 515 (w), 495 (w), 474 (w), 441 (w), 412 (w) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 433 (6), 432 (34), 431 ([C₃₃H₂₁N]⁺, 100), 430 (28), 429 (6), 428 (11), 427 (5), 215 (15), 214 (31), 213 (18), 212 (6), 207 (7), 69 (6), 32 (14), 28 (30). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für C₃₃H₂₁N ([M+H]⁺) 432.17468, gefunden 432.17437.

5,9-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)dibenzo[*c,h*]acridin (**14b**)

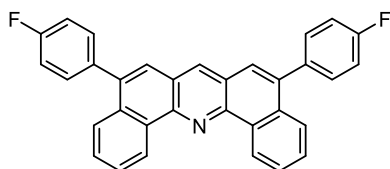
Das Produkt **14b** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 135 mg 3,5-Bis([1,1'-biphenyl]-4-ylethynyl)-2,6-diphenylpyridin (**13b**) und 903 μL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 80% (108 mg); **Smp.:** 291–293 °C erhalten werden.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 9.92 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.60 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.04 (d, 3J = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.88 (dd, 3J = 7.6 Hz, 3J = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.83–7.67 (m, 16H, CH_{Ar}), 7.56–7.48 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.46–7.38 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3):** δ = 145.7, 140.9, 140.7, 139.4, 139.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 134.7 (CH_{Pyr}), 133.1, 132.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 130.6, 129.1, 128.7, 127.6, 127.3, 127.3, 127.2, 126.6, 126.0, 125.8 (CH_{Ar}), 125.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3024 (w), 2954 (w), 2921 (w), 2853 (w), 1486 (w), 1472 (w), 1400 (m), 1344 (w), 1041 (w), 1006 (m), 915 (m), 862 (w), 839 (s), 781 (m), 771 (m), 759 (m), 738 (s), 728 (vs), 690 (vs), 655 (m), 637 (m), 627 (m), 608 (m), 575 (m), 542 (m), 521 (m), 503 (m), 488 (m), 476 (m), 464 (m), 441 (m), 412 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 585 (24), 584 (100), 583 ($[\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{N}]^+$, 77), 582 (35), 581 (5), 580 (7), 342 (12), 341 (6), 292 (15), 291 (6), 251 (5), 141 (6), 44 (15). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{N}$ ($[\text{M}]^+$) 583.22945, gefunden 583.22879.

4,4'-(Dibenzo[*c,h*]acridine-5,9-diyl)diphenol (**14c**)

Das Produkt **14c** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 114 mg 3,5-Bis((4-methoxyphenyl)ethynyl)-2,6-diphenylpyridin (**13c**) und 903 μL MSA als oranger, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 76% (82 mg); **Smp.:** 325–327 °C erhalten werden.

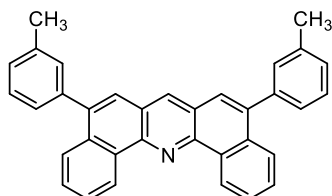
^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 10.04 (s, 2H, OH), 9.57 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.86 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.80 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.63–7.57 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.57–7.52 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.36 (dd, 3J = 8.9 Hz, 4J = 2.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.24–7.20 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$):** δ = 158.3, 145.2, 139.9, 137.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 135.1 (CH_{Pyr}), 134.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 129.6, 128.6, 127.7, 127.1, 126.2 (CH_{Ar}), 124.2, 122.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 117.2, 109.9 (CH_{Ar}) ppm. **UV/VIS:** c = $4.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, λ_{max} (E)[nm] = 312 (0.3909), 349 (0.0594), 368 (0.0306), 389 (0.0573), 412 (0.0845). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3560 (m), 3356 (m), 1610 (m), 1597 (s), 1583 (m), 1515 (m), 1470 (vs), 1455 (s), 1443 (m), 1426 (m), 1402 (m), 1377 (m), 1354 (m), 1284 (m), 1263 (s), 1249 (s), 1228 (m), 1212 (s), 1202 (vs), 1181 (vs), 1171 (vs), 1132 (m), 1099 (s), 1076 (m), 1029 (m), 967 (m), 911 (s), 888 (s), 866 (s), 855 (m), 841 (m), 796 (vs), 771 (vs), 740 (m), 717 (s), 703 (vs), 668 (s), 647 (m), 600 (m), 579 (s), 548 (m), 501 (m), 470 (m), 456 (m), 445 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 465 (11), 464 (44), 463 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{NO}_2]^+$, 100), 462 (16), 434 (8), 433 (7), 231 (8), 222 (11), 214 (7), 213 (12), 212 (5), 208 (6), 207 (15), 206 (7), 201 (7), 200 (5), 44 (6). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ ($[\text{M}]^+$) 463.15668, gefunden 463.15726.

5,9-Bis(4-fluorphenyl)dibenzo[c,h]acridin (**14d**)

Das Produkt **14d** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 108 mg 3,5-Bis((4-fluorphenyl)ethinyl)-2,6-diphenylpyridin (**13d**) und 903 μL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 95% (103 mg); **Smp.:** 282–284 °C erhalten werden.

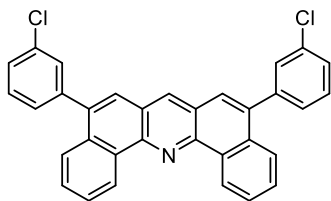
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 9.92 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.58 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.96–7.85 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.79–7.71 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.61 (dd, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.6 Hz, $^4J_{\text{H-F}}$ = 5.5 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.34–7.27 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. **^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3):** δ = -114.63 (s, 2F; C_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 162.7 (d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 246.7 Hz, C_{Ar}), 145.8, 138.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 136.4 (d, $^4J_{\text{C-F}}$ = 3.3 Hz, C_{Ar}), 134.6 (CH_{Pyr}), 133.2, 132.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 131.7 (d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 8.0 Hz, CH_{Ar}), 128.8, 127.3, 126.4, 126.1, 125.8 (CH_{Ar}), 125.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 115.6 (d, $^2J_{\text{C-F}}$ = 21.3 Hz, CH_{Ar}) ppm.

UV/VIS: c = $4.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, λ_{max} (E)[nm] = 299 (0.2886), 312 (0.3486), 347 (0.0597), 363 (0.033), 383 (0.0436), 405 (0.0580). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 3032 (w), 2956 (m), 2921 (m), 2851 (m), 1597 (m), 1505 (s), 1472 (m), 1402 (m), 1379 (m), 1342 (m), 1214 (s), 1154 (s), 1092 (m), 1039 (m), 1014 (m), 967 (m), 911 (s), 882 (w), 835 (s), 818 (s), 783 (m), 769 (vs), 736 (vs), 688 (m), 643 (m), 625 (m), 618 (m), 587 (m), 559 (m), 534 (m), 511 (s), 464 (m), 439 (m), 408 (s) cm^{-1} . **^1MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 468 (30), 467 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{NF}_2]^+$, 100), 466 (29), 465 (5), 464 (9), 370 (9), 233 (6), 232 (17), 223 (11). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{NF}_2$ ($[\text{M}]^+$) 467.14801, gefunden 467.14758.

5,9-Di-*m*-tolylidibenzo[c,h]acridin (**14e**)

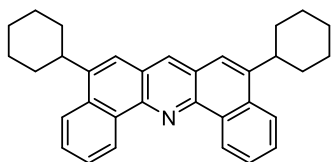
Das Produkt **14e** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 107 mg 2,6-Diphenyl-3,5-bis(*m*-tolylethinyl)pyridin (**13e**) und 903 μL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 87% (93 mg); **Smp.:** 198–200 °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 9.90 (d, 3J = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.58 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.96 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.89–7.82 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.76 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.75–7.67 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.49–7.39 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.35–7.29 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.50 (s, 6H, CH_3) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 145.6, 140.4, 139.9, 138.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 134.58 (CH_{Pyr}), 133.3, 132.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 130.8, 128.6, 128.5, 128.4, 127.2, 127.1, 126.7, 125.9, 125.7 (CH_{Ar}), 125.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 21.7 (CH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3116 (w), 3075 (w), 3055 (w), 3028 (w), 2960 (w), 2921 (w), 2853 (w), 1597 (w), 1569 (w), 1519 (m), 1488 (s), 1453 (m), 1441 (m), 1430 (s), 1385 (w), 1334 (w), 1255 (w), 1204 (m), 1150 (w), 1064 (m), 1024 (m), 923 (w), 874 (m), 845 (w), 802 (w), 765 (m), 744 (vs), 723 (vs), 682 (vs), 639 (m), 622 (w), 598 (w), 579 (w), 544 (w), 526 (m), 503 (w), 458 (m), 435 (w) cm^{-1} . **^1MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 461 (6), 460 (36), 459 ($[\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}]^+$, 100), 458 (16), 444 (8), 442 (5), 230 (13), 221 (21), 214 (35), 201 (5). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}$ ($[\text{M}]^+$) 459.19815, gefunden 459.19771.

5,9-Bis(3-chlorphenyl)dibenzo[*c,h*]acridin (**14f**)

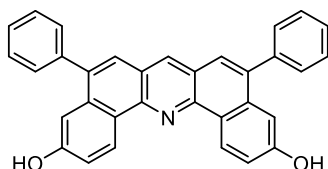
Das Produkt **14f** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 116 mg 3,5-Bis((3-chlorphenyl)ethinyl)-2,6-diphenylpyridin (**13f**) und 903 μL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 90% (104 mg); **Smp.**: 244 °C erhalten werden.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 9.86 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.55 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.93–7.81 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.76–7.67 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.65–7.59 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.50–7.47 (m, 6H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3):** δ = 145.9, 142.2, 138.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 134.8 (CH_{Pyr}), 134.5, 132.8, 132.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 130.1, 129.8, 128.9, 128.4, 128.0, 127.4, 126.3, 126.2, 125.8 (CH_{Ar}), 125.1 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3022 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1591 (w), 1583 (w), 1558 (m), 1509 (w), 1468 (m), 1416 (m), 1402 (m), 1375 (w), 1342 (w), 1167 (w), 1080 (m), 1043 (w), 998 (w), 961 (m), 911 (m), 880 (m), 870 (m), 818 (w), 810 (w), 789 (s), 773 (vs), 734 (vs), 721 (m), 713 (s), 701 (s), 688 (s), 662 (m), 639 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 503 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{37}\text{Cl}_2]^+$, 35), 502 (19), 501 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]^+$, 100), 500 (65), 499 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}_2]^+$, 66), 498 (31), 464 (21), 429 (31), 427 (25), 426 (17), 343 (19), 341 (30), 281 (21), 251 (18), 249 (19), 221 (17), 215 (43), 214 (90), 213 (63), 212 (21), 207 (41), 191 (19), 135 (23), 103 (17), 73 (28), 51 (18). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}_2$ ($[\text{M}]^+$) 499.08891, gefunden 499.08829; berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ ($[\text{M}]^+$) 501.08596, gefunden 501.08646.

5,9-Dicyclohexyldibenzo[*c,h*]acridin (**14g**)

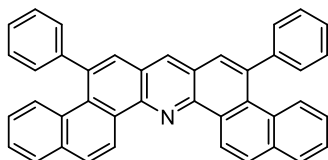
Das Produkt **14g** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 103 mg 3,5-Bis(cyclohexylethinyl)-2,6-diphenylpyridin (**13g**) und 903 μL MSA als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 38% (39 mg); **Smp.**: 296–299 °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 9.86 (dd, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.50 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.18 (dd, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.86–7.74 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.69 (s, 2H, CH_{Ar}), 3.43–3.27 (m, 2H, CH), 2.28–1.96 (m, 12H, CH_2), 1.96–1.53 (m, 8H, CH_2) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 144.8, 142.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 133.7 (CH_{Pyr}), 132.9, 132.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.5, 126.6, 126.1 (CH_{Ar}), 125.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 123.5, 121.2 (CH_{Ar}), 39.6 (CH), 34.2, 27.4, 26.8 (CH_2) ppm. **UV/VIS:** c = $4.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, λ_{max} (E)[nm] = 295 (0.2900), 308 (0.3700), 326 (0.0520), 343 (0.0461), 359 (0.0290), 379 (0.0435), 400 (0.0627). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2950 (w), 2921 (s), 2846 (s), 1585 (w), 1513 (w), 1476 (w), 1461 (w), 1451 (m), 1430 (w), 1408 (m), 1334 (w), 1309 (w), 1288 (w), 1263 (w), 1231 (w), 1179 (w), 1045 (w), 1029 (w), 1014 (w), 1004 (w), 981 (w), 954 (w), 919 (m), 892 (m), 851 (m), 769 (vs), 740 (s), 732 (vs), 629 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 445 (12), 444 (76), 443 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}]^+$, 100), 442 (15), 441 (21), 401 (8), 400 (23), 386 (6), 375 (7), 374 (15), 361 (5), 356 (5), 344 (5), 330 (7), 318 (12), 317 (6), 304 (5), 164 (5), 60 (6), 45 (5), 44 (18), 43 (9). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}$ ($[\text{M}]^+$) 443.26075, gefunden 443.26050.

5,9-Diphenyldibenzo[*c,h*]acridin-3,11-diol (**14h**)

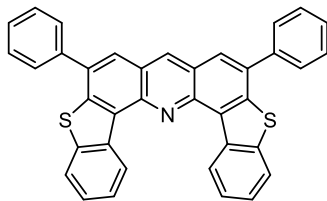
Das Produkt **14h** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 114 mg 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-3,5-bis(phenylethynyl)-pyridin (**13h**) und 903 μL MSA als oranger, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 61% (70 mg); **Smp.:** 320–322 °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10.06 (s, 2H, OH), 9.58 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.81 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.78 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.62–7.56 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.56–7.51 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.37 (dd, 3J = 8.9 Hz, 4J = 2.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.23 (d, 4J = 2.4 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, DMSO):** δ = 158.3 (C-OH), 145.2, 139.9, 137.7 (C_{Ar}/Hetar), 135.1 (CH_{Pyr}), 134.5 (C_{Ar}/Hetar), 129.6, 128.6, 127.7, 127.1, 126.3 (CH_{Ar}/Hetar), 124.3, 122.9 (C_{Ar}/Hetar), 117.2, 109.9 (CH_{Ar}) ppm. **UV/VIS:** c = $4.5 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹, λ_{max} (E)[nm] = 312 (0.3331), 349 (0.0508), 369 (0.0285), 389 (0.0479), 412 (0.0702). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3560 (m), 3345 (m), 3022 (m), 2925 (m), 2853 (w), 1612 (m), 1597 (s), 1583 (m), 1513 (m), 1472 (s), 1455 (m), 1443 (m), 1426 (m), 1402 (m), 1375 (m), 1360 (m), 1284 (m), 1261 (s), 1249 (s), 1226 (m), 1202 (s), 1181 (s), 1171 (s), 1132 (m), 1099 (m), 1076 (m), 1029 (m), 967 (m), 911 (s), 888 (s), 866 (m), 855 (m), 839 (m), 796 (s), 771 (s), 740 (m), 717 (s), 703 (vs), 668 (s), 579 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 465 (44), 464 (97), 463 ([C₃₃H₂₁NO₂]⁺, 100), 462 (60), 435 (8), 434 (20), 433 (19), 399 (18), 398 (16), 397 (52), 342 (16), 341 (9), 232 (12), 222 (17), 214 (13), 213 (14), 208 (12), 207 (18), 201 (13), 141 (10), 44 (19), 32 (17). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₃H₂₁NO₂ ([M]⁺) 463.15668, gefunden 463.15576.

5,9-Diphenyldinaphtho[1,2-*c*:2',1'-*h*]acridin (**14i**)

Das Produkt **14i** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 123 mg 2,6-Di(naphthalen-2-yl)-3,5-bis(phenylethynyl)-pyridin (**13i**) und 903 μL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 39% (48 mg); **Smp.:** 287–290 °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.89 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.45 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.12 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.99 (d, 3J = 7.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.81 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.77 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.54–7.48 (m, 12H, CH_{Ar}), 7.17 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 145.5, 145.2, 139.2, 134.8 (C_{Ar}/Hetar), 134.0 (CH_{Pyr}), 131.9, 130.4, 129.7 (C_{Ar}/Hetar), 129.3, 129.1, 126.1, 128.7, 128.7, 128.6, 127.4, 126.3 (CH_{Ar}), 124.9 (C_{Ar}/Hetar), 124.7, 123.4 (CH_{Ar}) ppm. **UV/VIS:** c = $4.3 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹, λ_{max} (E)[nm] = 303 (0.2924), 328 (0.4982), 373 (0.0563), 396 (0.0718), 421 (0.0694). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3069 (w), 3046 (m), 3024 (w), 1595 (m), 1562 (w), 1527 (w), 1492 (m), 1449 (w), 1433 (m), 1416 (m), 1383 (w), 1362 (w), 1327 (w), 1167 (w), 1156 (w), 1047 (w), 1029 (w), 973 (w), 958 (w), 913 (m), 901 (w), 870 (m), 857 (w), 841 (m), 806 (s), 796 (m), 779 (m), 769 (s), 756 (s), 744 (vs), 701 (vs), 672 (m), 653 (m), 606 (m), cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 533 (7), 532 (35), 531 ([C₄₁H₂₅N]⁺, 100), 530 (40), 529 (7), 528 (10), 527 (7), 265 (13), 264 (20), 263 (9), 257 (9). **HR-MS (EI):** berechnet für C₄₁H₂₅N ([M]⁺) 531.19815, gefunden 531.19722.

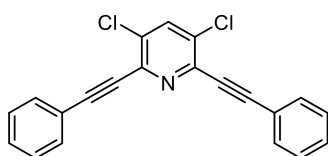
6,10-Diphenylbenzo[4,5]thieno[2,3-c]benzo[4,5]thieno[3,2-*h*]acridin (**14j**)

Das Produkt **14j** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 11 ausgehend von 126 mg 2,6-Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**13j**) und 903 μL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 75% (95 mg); **Smp.:** 272–275 °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.24 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.66 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.97–7.92 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.80–7.74 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.69 (d, 3J = 7.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.59–7.49 (m, 8H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 145.3, 143.2, 139.9, 139.3, 137.2, 137.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 136.8 (CH_{Pyr}), 135.4, 130.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 129.0, 128.7, 128.6, 127.4, 126.0, 125.8, 124.9, 122.3 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3073 (w), 3048 (w), 3026 (w), 2956 (w), 2921 (w), 1595 (m), 1482 (m), 1449 (w), 1439 (w), 1426 (w), 1344 (m), 1311 (w), 1247 (w), 1150 (w), 1125 (w), 1074 (w), 1029 (w), 969 (w), 932 (m), 921 (w), 909 (m), 802 (m), 754 (s), 719 (vs), 690 (vs), 678 (m), 653 (m), 627 (m), 616 (w), 592 (m), 575 (m), 507 (w), 491 (m), 470 (w), 423 (m), 410 (w), (s), 647 (m), 600 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 546 (5), 545 (21), 544 (57), 543 ($[\text{C}_{37}\text{H}_{21}\text{NS}_2]^+$, 92), 542 (18), 541 (5), 540 (8), 444 (6), 443 (17), 442 (8), 272 (10), 270 (7), 269 (7), 207 (6), 69 (14), 57 (6), 45 (5), 44 (100), 43 (83), 42 (29), 41 (37), 40 (11), 39 (11). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{21}\text{NS}_2$ ($[\text{M}]^+$) 543.11099, gefunden 543.11018.

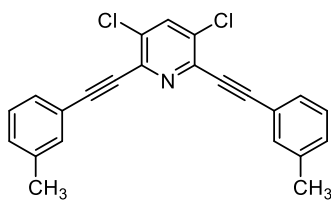
Synthesevorschrift 12 - Darstellung von 2,6-Diaryl-3,5-dichlorpyridin-Derivaten am Beispiel der Synthese von 3,5-Dichlor-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**15a**)

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) (2.3 mmol, 1.0 Äq.), Phenylacetylen (5.5 mmol, 2.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄, (5 mol%), CuI (5 mol%), 9 mL Diisopropylamin, 23 mL 1,4-Dioxan befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 60°C erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird das rohe Produktgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

3,5-Dichlor-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**15a**)

Das Produkt **15a** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 12 ausgehend von 500 mg 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) und 608 µL Phenylacetylen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 80% (643 mg); **Smp.:** 112-113 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.68–7.61 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.43–7.34 (m, 6H, CH_{Ph}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 140.5 (C_{Ar/Hetar}), 137.0 (CH_{Pyr}), 133.0 (C_{Ar/Hetar}), 132.4, 129.8, 128.6 (CH_{Ph}), 121.8 (C_{Ar/Hetar}), 96.1, 85.0 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 2214 (m), 1525 (m), 1490 (m), 1408 (s), 1210 (m), 1156 (m), 1076 (m), 895 (m), 753 (s), 688 (s) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °351 ([C₂₁H₁₁N³⁷Cl₂]⁺, 12), 350 (15), 349 ([C₂₁H₁₁N³⁵Cl³⁷Cl]⁺, 65), 348 (24), 347 ([C₂₁H₁₁N³⁵Cl₂]⁺, 100), 311 (5), 277 (11), 276 (11), 275 (20), 250 (6), 249 (5), 174 (12), 160 (8), 151 (6), 150 (41), 149 (5), 138 (5), 127 (14), 126 (5), 125 (9), 124 (5), 123 (5), 110 (5), 100 (7), 99 (7), 98 (7), 76 (5), 75 (7), 74 (6), 51 (5), 50 (5). **HR-MS (EI):** berechnet für C₂₁H₁₁N³⁵Cl₂ ([M]⁺) 347.02631, gefunden 347.02628; berechnet für C₂₁H₁₁N³⁵Cl³⁷Cl ([M]⁺) 349.02336, gefunden 349.02362; berechnet für C₂₁H₁₁N³⁷Cl₂ ([M]⁺) 351.02041, gefunden 351.02123.

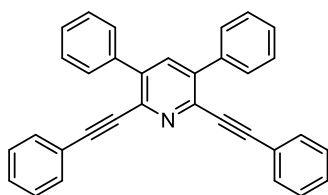
3,5-Dichlor-2,6-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**15b**)

Das Produkt **15b** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 12 ausgehend von 500 mg 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**11**) und 714 μL 3-Ethynyltoluen als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 78% (677 mg); **Smp.**: 112-115 °C erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.48–7.42 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.30–7.24 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.24–7.19 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.37 (d, 4J = 0.5 Hz, 6H, CH_3) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 140.6, 138.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 136.9 (CH_{Pyr}), 132.9 (CH_{Ar}), 132.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 130.7, 129.5, 128.5 (CH_{Ar}), 121.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 96.3, 84.8 (C_{Alkin}), 21.4 (CH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3027 (w), 2955 (w), 2918 (w), 2854 (w), 2215 (m), 1597 (w), 1578 (w), 1517 (w), 1484 (m), 1424 (m), 1401 (m), 1366 (m), 1218 (m), 1144 (m), 1076 (s), 997 (w), 903 (m), 886 (m), 791 (s), 779 (vs), 746 (s), 684 (vs), 542 (w), 476 (m), 464 (m), 451 (s), 441 (s) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 379 (21), 378 (31), 377 ($[\text{C}_{23}\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClN}]^+$, 89), 376 (52), 375 ($[\text{C}_{23}\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}_2\text{N}]^+$, 100), 304 (6), 297 (13), 295 (13), 288 (6), 188 (11), 187 (12), 164 (5), 163 (8), 151 (9), 138 (5). **HR-MS (EI):** berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}_2\text{N}$ ($[\text{M}]^+$) 375.05761, gefunden 375.05689; berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClN}$ ($[\text{M}]^+$) 377.05466, gefunden 377.05455.

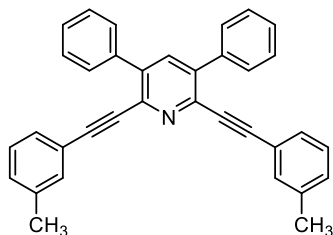
Synthesevorschrift 13 - Darstellung von 3,5-Diaryl-2,6-dialkynylpyridin-Derivaten am Beispiel der Synthese von 3,5-Diphenyl-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**16a**)

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 3,5-Dichlor-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**15a**) (0.33 mmol, 1.0 Äq.), Phenylboronsäure (1.32 mmol, 4.0 Äq.), Pd₂(dba)₃ (2.5 mol%), CataCXium A (10 mol%), K₃PO₄ (1.32 mmol, 4.0 Äq.), 4 mL DMF befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 130°C erhitzt und für 22 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird das rohe Produktgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

3,5-Diphenyl-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**16a**)

Das Produkt **16a** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 13 ausgehend von 115 mg **15a** und 161 mg Phenylboronsäure als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 80% (114 mg); **Smp.:** 160-164 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.75 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 4H, CH_{Ph}), 7.56–7.40 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.36–7.28 (m, 6H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 140.3, 139.2 (C_{Ar/Hetar}), 137.9 (CH_{Pyr}) 137.7 (C_{Ar/Hetar}), 132.1, 129.5, 129.1, 128.6, 128.4, 128.4 (CH_{Ph}), 122.5 (C_{Ar/Hetar}), 92.9, 88.4 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3046 (w), 2920 (w), 2851 (w), 2215 (w), 1596 (w), 1488 (w), 1441 (w), 1409 (w), 1222 (w), 1156 (w), 906 (w), 787 (w), 766 (m), 754 (m), 689 (m), 548 (w), 531 (w), 519 (w), 477 (w) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °433 (5), 432 (29), 431 ([C₃₃H₂₁N]⁺, 100), 430 (92), 429 (10), 428 (23), 427 (6), 426 (7), 355 (5), 354 (17), 353 (10), 352 (21), 351 (6), 300 (5), 214 (13), 213 (11), 202 (5), 201 (6), 200 (12), 176 (8), 77 (9). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₃H₂₁N ([M]⁺) 431.16685, gefunden 431.16630.

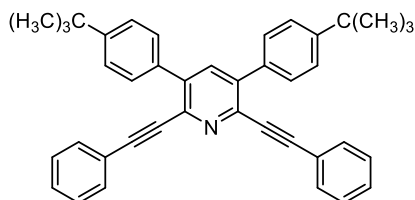
3,5-Diphenyl-2,6-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**16b**)

Das Produkt **16b** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 13 ausgehend von 124 mg **15b** und 161 mg Phenylboronsäure als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 42% (127 mg) erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.75 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.52 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.49–7.44 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.26–7.22 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.20 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.15 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.32 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 140.5, 139.1, 138.1, 137.9 (C_{Ar/Hetar}), 137.8 (CH_{Pyr}), 132.7, 130.0, 129.5, 129.2, 128.6, 128.4, 128.3 (CH_{Ar}), 122.4 (C_{Ar/Hetar}), 92.9, 88.2 (C_{Alkin}), 21.4 (CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 3027 (w), 2953 (w), 2918 (m), 2852 (w), 2215 (w), 1599 (w), 1576 (w), 1515 (w), 1484 (m), 1447 (m), 1405 (m), 1222 (m), 1133 (w), 905 (m), 781 (s), 767 (s), 754 (m), 699 (s), 686 (vs), 536 (m), 515 (m), 484 (m), 445 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °461 (7), 460 (34), 459 ([C₃₅H₂₅N]⁺, 100), 458 (67), 456 (6), 444 (6), 442 (7), 421 (8), 420 (10), 368 (5), 366 (5), 221 (7), 220 (7), 214 (10), 213 (10), 125 (5), 111 (7), 109 (5), 97 (10), 95 (7), 85 (7), 83 (8), 81 (6), 71 (9), 69 (9), 57 (13), 55 (8), 43 (6). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₅H₂₅N ([M]⁺) 459.19815, gefunden 459.19673.

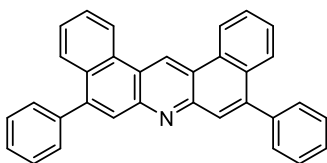
3,5-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**16c**)

Das Produkt **16c** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 13 ausgehend von 115 mg **15a** und 235 mg 4-*tert*-Butylphenylboronsäure als farbloser, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 79% (142 mg); **Smp.:** 244–247 °C erhalten werden.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.69 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.54 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.45–7.38 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.36–7.27 (m, 6H, CH_{Ar}), 1.41 (s, 18H, C(CH₃)₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 151.8, 140.0, 139.2 (C_{Ar/Hetar}), 137.7 (CH_{Pyr}), 134.8 (C_{Ar/Hetar}), 132.1, 129.2, 129.0, 128.4, 125.3 (CH_{Ar}), 122.7 (C_{Ar/Hetar}), 92.8, 88.7 (C_{Alkin}), 34.9 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2951 (m), 2901 (m), 2862 (m), 2211 (w), 1595 (w), 1574 (w), 1490 (m), 1442 (w), 1416 (s), 1391 (m), 1360 (m), 1267 (m), 1218 (m), 1146 (m), 1109 (m), 1067 (w), 1018 (w), 999 (m), 927 (w), 832 (s), 754 (vs), 688 (s), 569 (s), 560 (s), 532 (m) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = °545 (8), 544 (29), 543 ([C₄₁H₃₇N]⁺, 69), 528 (7), 512 (9), 488 (16), 487 (61), 486 (100), 472 (8), 471 (9), 470 (20), 456 (5), 431 (7), 430 (20), 428 (5), 411 (5), 410 (14), 220 (5), 32 (6). **HR-MS (EI):** berechnet für C₄₁H₃₇N ([M]⁺) 543.29205, gefunden 543.29222.

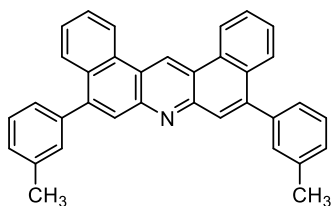
Synthesevorschrift 14 - Darstellung von 5,9-disubstituierten Dibenzo[a,*j*]acridinen am Beispiel der Synthese von 5,9-Diphenyldibenzo[a,*j*]acridin (**17a**)

Ein Ofen-getrocknetes und sekuriertes Druckrohr wird mit 3,5-Diphenyl-2,6-bis(phenylethynyl)-pyridin (**16a**) (0.23 mmol, 1.0 Äq.) und Methansulfonsäure (MSA) (13.9 mmol, 60.0 Äq.) befüllt und für 1 min mit Argon durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 120°C erhitzt und für 3 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird das rohe Produktgemisch analog der Synthesevorschrift 1 aufgearbeitet.

5,9-Diphenyldibenzo[a,*j*]acridin (**17a**)

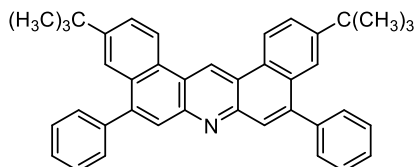
Das Produkt **17a** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 14 ausgehend von 100 mg 3,5-Diphenyl-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**16a**) und 903 µL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 87% (87 mg); **Smp.**: 250–252 °C erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.20 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.98 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.06 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.00 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.78 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.66–7.50 (m, 12H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 148.3, 144.0, 140.1, 131.0, 130.7 (C_{Ar/Hetar}), 130.0, 128.6, 128.5, 127.9, 127.6, 127.5, 127.4 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Pyr}), 123.6 (C_{Ar/Hetar}), 123.2 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3354 (w), 3228 (w), 3049 (w), 2924 (w), 1667 (w), 1599 (w), 1569 (w), 1482 (w), 1434 (w), 1397 (w), 1340 (w), 1272 (w), 1204 (w), 1153 (w), 1075 (w), 1048 (w), 1029 (w), 1001 (w), 974 (w), 893 (w), 858 (w), 787 (w), 773 (w), 735 (w), 700 (w), 638 (w), 601 (w), 527 (w), 493 (w), 459 (w), 430 (w) cm⁻¹. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 431 ([C₃₃H₂₁N]⁺, 100), 430 (77), 429 (24), 428 (51), 427 (17), 426 (13), 215 (32), 214 (26), 212 (10), 157 (16), 155 (48), 143 (10), 83 (9), 73 (41), 69 (13), 44 (54), 43 (19). **HR-MS (EI):** berechnet für C₃₃H₂₁N ([M]⁺) 431.16685, gefunden 431.16592.

5,9-Di-*m*-tolylidibenzo[*a,j*]acridin (**17b**)

Das Produkt **17b** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 14 ausgehend von 106 mg 3,5-Diphenyl-2,6-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**16b**) und 903 μL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 80% (85 mg); **Smp.**: 239–242 °C erhalten werden.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 10.24 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.99 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.11 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.03 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.79 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.63 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.50–7.38 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.36–7.28 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.49 (s, 6H, CH_3) ppm. **^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3):** δ = 139.9, 138.2, 138.2, 131.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 130.7 ($\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 130.5 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.7 ($\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.4, 127.8, 127.8, 127.6, 127.5, 127.1, 127.1 ($\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 123.5 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 123.1 ($\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 21.6 (CH_3) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 3031 (w), 2918 (w), 1603 (m), 1583 (m), 1484 (m), 1436 (m), 1397 (s), 1276 (w), 1205 (w), 1090 (w), 1049 (w), 999 (w), 898 (m), 880 (m), 845 (w), 787 (vs), 762 (vs), 740 (vs), 707 (vs), 676 (m), 639 (m), 577 (m), 530 (m), 497 (m), 470 (m), 451 (m), 433 (s) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 461 (6), 460 (38), 459 ($[\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}]^+$, 100), 458 (14), 444 (10), 442 (5), 229 (7), 222 (6), 221 (8), 220 (10), 214 (23), 213 (9). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 460.2065, gefunden 460.2062.

3,11-Di-*tert*-butyl-5,9-diphenyldibenzo[*a,j*]acridin (**17c**)

Das Produkt **17c** konnte unter Verwendung der beschriebenen Synthesevorschrift 14 ausgehend von 125 mg 3,5-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (**16c**) und 903 μL MSA als gelblicher, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 98% (123 mg) erhalten werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.22 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.97 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.07 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.06 (d, 4J = 2.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.89 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 2.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.69–7.64 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.61–7.50 (m, 6H, CH_{Ar}), 1.40 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ = 150.5, 148.1, 144.1, 140.3, 130.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 130.0, 128.6, 128.5 (CH_{Ar}), 128.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 127.9, 125.4 (CH_{Ar}), 124.1 (CH_{Pyr}), 123.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 123.6, 123.0 (CH_{Ar}), 35.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2951 (m), 2924 (m), 2905 (m), 2856 (m), 1599 (m), 1477 (m), 1461 (m), 1434 (m), 1374 (m), 1362 (m), 1259 (s), 1191 (m), 1173 (w), 1098 (m), 1072 (m), 1028 (m), 954 (m), 898 (s), 820 (s), 802 (m), 762 (s), 746 (m), 701 (vs), 686 (s), 602 (m), 573 (s), 513 (m), 478 (m), 433 (m), 404 (m) cm^{-1} . **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 545 (15), 544 (55), 543 ($[\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{N}]^+$, 100), 530 (9), 529 (31), 528 (54), 513 (8), 512 (16), 498 (7), 473 (7), 472 (14), 470 (6), 281 (5), 257 (8), 256 (5), 221 (6), 207 (9), 77 (5), 73 (14), 57 (10), 41 (30). **HR-MS (ESI-TOF):** berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 544.3004, gefunden 544.2996.

V.3 Experimentalteil - Röntgenkristallstrukturdaten

Produktname u. -nummer	3,5-Bis(2-bromphenyl)-2,6-dichlorpyridin (5)
------------------------	---

Kristalldaten

Summenformel	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₂
Molekularmasse	469.52
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c
Temperatur (K)	123
a, b, c (Å)	25.5074 (19), 7.3344 (5), 26.238 (2)
β (°)	103.997 (2)
V(Å ³)	4762.8 (6)
Z	8
Strahlungsart	Mo Kα
m (mm ⁻¹)	0.08
Kristallgröße	0.88 × 0.14 × 0.02

Datensammlung

Diffraktometer	Bruker D8 QUEST Diffraktometer
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 2014)
T _{min} , T _{max}	0.659, 0.746
Anzahl der gemessenen, unabhängigen und beobachteten [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] Reflexe	44345, 5970, 4374
R _{int}	0.145
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.661

Verfeinerung

R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.058, 0.150, 1.05
Anzahl der Reflexe	5970
Anzahl der Parameter	329
H-Atom Behandlung	H-Atom Parameter beschränkt
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.43, -0.45

Computerprogramme: Bruker Apex V7.51A, Bruker SAINT, Bruker SHELXTL, SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014), ORTEP-3.2.01 (Farrugia, 1997).

Produktname u. -nummer	Benzo[f]chinolin-5-yl(phenyl)methanon (10a)
------------------------	--

Kristalldaten

Summenformel	C ₂₀ H ₁₃ NO
Molekularmasse	283.31
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8.4986 (5), 19.4924 (9), 8.7288 (5)
β (°)	106.262 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1388.14 (13)
<i>Z</i>	4
Strahlungsart	Mo Kα
<i>m</i> (mm ⁻¹)	0.08
Kristallgröße	0.23 × 0.19 × 0.14

Datensammlung

Diffraktometer	Bruker Apex Kappa-II-CCD-Diffraktometer
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 2004)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.715, 0.746
Anzahl der gemessenen, unabhängigen und beobachteten [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] Reflexe	31354, 5012, 3839
<i>R</i> _{int}	0.040
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.756

Verfeinerung

<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.050, 0.130, 1.04
Anzahl der Reflexe	5012
Anzahl der Parameter	199
H-Atom Behandlung	H-Atom Parameter beschränkt
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.39, -0.23

Computerprogramme: Bruker Apex V7.51A, Bruker *SAINT*, Bruker *SHELXTL*, *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014), *ORTEP-3.2.01* (Farrugia, 1997).

Produktname u. -nummer	(9-Fluorbenzo[<i>f</i>]chinolin-5-yl)(phenyl)methanon (10I)
------------------------	--

Kristalldaten

Summenformel	C ₂₀ H ₁₂ FNO
Molekularmasse	301.31
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.2950 (9), 8.7742 (11), 22.435 (3)
β (°)	90.424 (3)
<i>V</i> (Å ³)	1436.0 (3)
<i>Z</i>	4
Strahlungsart	Mo <i>K</i> α
<i>m</i> (mm ⁻¹)	0.10
Kristallgröße	0.18 × 0.12 × 0.08

Datensammlung

Diffraktometer	Bruker Apex Kappa-II-CCD-Diffraktometer
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 2004)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.712, 0.746
Anzahl der gemessenen, unabhängigen und beobachteten [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] Reflexe	33012, 5194, 3877
<i>R</i> _{int}	0.049
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.756

Verfeinerung

<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.046, 0.132, 1.03
Anzahl der Reflexe	5194
Anzahl der Parameter	208
H-Atom Behandlung	H-Atom Parameter beschränkt
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.39, -0.28

Computerprogramme: Bruker Apex V7.51A, Bruker *SAINT*, Bruker *SHELXTL*, *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014), *ORTEP*-3.2.01 (Farrugia, 1997).

Produktname u. -nummer	Phenyl(6-phenylbenzo[f]chinolin-5-yl)-methanon (10n)
------------------------	---

Kristalldaten

Summenformel	C ₂₆ H ₁₇ NO
Molekularmasse	359.40
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.0701 (6), 9.8137 (8), 13.8630 (11)
β (°)	95.183 (3), 94.206 (3), 110.590 (3)
<i>V</i> (Å ³)	891.03 (13)
<i>Z</i>	2
Strahlungsart	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0.08
Kristallgröße	0.19 × 0.12 × 0.08

Datensammlung

Diffraktometer	Bruker Apex Kappa-II-CCD-Diffraktometer
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 2004)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.724, 0.746
Anzahl der gemessenen, unabhängigen und beobachteten [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] Reflexe	40598, 6436, 4461
<i>R</i> _{int}	0.051
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.756

Verfeinerung

<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.049, 0.140, 1.03
Anzahl der Reflexe	6436
Anzahl der Parameter	253
H-Atom Behandlung	H-Atom Parameter beschränkt
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.47, -0.25

Computerprogramme: Bruker Apex V7.51A, Bruker *SAINT*, Bruker *SHELXTL*, *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014), *ORTEP*-3.2.01 (Farrugia, 1997).

Produktname u. -nummer	Phenyl(thieno[3,2- <i>f</i>]chinolin-5-yl)methanon (10s)
------------------------	---

Kristalldaten

Summenformel	C ₁₈ H ₁₁ NOS
Molekularmasse	289.34
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8.4696 (3), 18.4138 (6), 8.7072 (3)
β (°)	95.783 (1)
<i>V</i> (Å ³)	1351.04 (8)
<i>Z</i>	4
Strahlungsart	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0.24
Kristallgröße	0.25 × 0.17 × 0.10

Datensammlung

Diffraktometer	Bruker D8 QUEST Diffraktometer
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 2014)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.723, 0.746
Anzahl der gemessenen, unabhängigen und beobachteten [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] Reflexe	44342, 4886, 3675
<i>R</i> _{int}	0.061
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.756

Verfeinerung

<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.044, 0.102, 1.05
Anzahl der Reflexe	4886
Anzahl der Parameter	190
H-Atom Behandlung	H-Atom Parameter beschränkt
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.45, -0.30

Computerprogramme: Bruker Apex V7.51A, Bruker *SAINT*, Bruker *SHELXTL*, *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014), *ORTEP*-3.2.01 (Farrugia, 1997).

Produktname u. -nummer	5,9-Diphenyldibenzo[<i>c,h</i>]acridin (14a)
------------------------	---

Kristalldaten

Summenformel	C ₃₃ H ₂₁ N
Molekularmasse	431.51
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c
Temperatur (K)	123
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	32.464 (12), 7.565 (3), 19.040 (7)
β (°)	108.641 (14)
<i>V</i> (Å ³)	4430 (3)
<i>Z</i>	8
Strahlungsart	Mo Kα
<i>m</i> (mm ⁻¹)	0.07
Kristallgröße	0.24 × 0.03 × 0.03

Datensammlung

Diffraktometer	Bruker Apex Kappa-II-CCD-Diffraktometer
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (TWINABS; Sheldrick, 2004)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.693, 0.745
Anzahl der gemessenen, unabhängigen und beobachteten [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] Reflexe	2552, 2552, 1489
<i>R</i> _{int}	0.046
θ _{max} (°)	21.6
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.517

Verfeinerung

<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> [<i>F</i> ²], <i>S</i>	0.065, 0.132, 1.01
Anzahl der Reflexe	2552
Anzahl der Parameter	307
H-Atom Behandlung	H-Atom Parameter beschränkt
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.19, -0.23

Computerprogramme: Bruker Apex V7.51A, Bruker *SAINT*, Bruker *SHELXTL*, *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014), *ORTEP*-3.2.01 (Farrugia, 1997).

Produktname u. -nummer	5,9-Diphenyldibenzo[<i>a,j</i>]acridin (17a)
------------------------	---

Kristalldaten

Summenformel	C ₃₃ H ₂₁ N
Molekularmasse	431.51
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c
Temperatur (K)	123
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	17.193 (3), 9.4141 (14), 13.092 (2)
β (°)	90.125 (3)
<i>V</i> (Å ³)	2119.1 (6)
<i>Z</i>	4
Strahlungsart	Mo Kα
<i>m</i> (mm ⁻¹)	0.08
Kristallgröße	0.39 × 0.19 × 0.14

Datensammlung

Diffraktometer	Bruker Apex Kappa-II-CCD-Diffraktometer
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 2004)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.709, 0.747
Anzahl der gemessenen, unabhängigen und beobachteten [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] Reflexe	26492, 3842, 3297
<i>R</i> _{int}	0.039
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.756

Verfeinerung

<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.044, 0.130, 1.03
Anzahl der Reflexe	3842
Anzahl der Parameter	155
H-Atom Behandlung	H-Atom Parameter beschränkt
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.53, -0.26

Computerprogramme: Bruker Apex V7.51A, Bruker *SAINT*, Bruker *SHELXTL*, *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014), *ORTEP-3.2.01* (Farrugia, 1997).

Curriculum Vitae

Lars Ohlendorf

geboren am 07.07.1986 in Schwerin

Beruflicher Werdegang

10/2015 – 09/2018

Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Doktorand

Universität Rostock (Rostock, MV)

07/2010 – 10/2010

Chemielaborant

Silo Rothensee GmbH & Co KG (Hamburg, HH)

Ausbildung

10/2015 – 09/2018

Promotionsstudium im Fachbereich Chemie

Universität Rostock (Rostock, MV)

- Dissertation angefertigt in der Abt. Präparative Organische Chemie
- Thema: „Palladium-katalysierte Funktionalisierung polyhalogener Pyridine zur Synthese von Pyridin-basierten PAKs“.
- Arbeit eingereicht am: 24.10.2018
- Note: 1.0

10/2013 – 09/2015

Masterstudium im Fachbereich Chemie

Universität Rostock (Rostock, MV)

- Masterarbeit angefertigt in der Abt. Präparative Organische Chemie
- Themat: „Selektive Funktionalisierungen von penta-halogenierten Pyridinen“, Note: 1.3
- Gesamtnote M.Sc.: 1.1

10/2010 – 09/2013

Bachelorstudium im Fachbereich Chemie

Universität Rostock (Rostock, MV)

- Bachelorarbeit angefertigt in der Abt. Präparative Organische Chemie
- Thema: „Effiziente Synthese von Diindol[3,2-*b*:4,5-*b'*]-selenophenen über Pd-kat. regioselektive C-C- und C-N-Kupplungsreaktionen“, Note: 1.0
- Gesamtnote B.Sc.: 1.7

08/2007 – 06/2010

Berufsausbildung zum Chemielaboranten

Silo Rothensee GmbH und Co KG (Hamburg, HH)

10/2006 – 06/2007

Grundwehrdienst

Fernmeldebataillon 610 (Rendsburg, SH)

08/1998 – 06/2006

Abitur

J. W. v. Goethe Gymnasium (Schwerin, MV)

- Abiturnote: 2,1

Publikationen

Rodisnel Perdomo Rivera, Peter Ehlers, Lars Ohlendorf, Eugenio Torres Rodríguez, Alexander Villinger, Peter Langer*, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 990-1003. "Chemo-selective Synthesis of Arylpyridines via Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions".

Sebastian Reimann, Peter Ehlers, Lars Ohlendorf, Peter Langer*, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 1510-1520. "Sonogashira Cross-Coupling Reactions of 3,5-Dibromo-2,6-dichloropyridine".

Lars Ohlendorf, John E. Diaz Velandia, Krisztina Kónya, Peter Ehlers, Alexander Villinger, Peter Langer*, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 1758–1769. "Synthesis and properties of 5,7-disubstituted 5,7-dihydropyrido[2,3-*b*:6,5-*b'*]diindoles".

Hoang Do, Hung Tran, Lars Ohlendorf, Thang Ngo, Tuan Dang, Peter Ehlers, Alexander Villinger, Peter Langer*, *Synlett* **2015**, 26, 2429-2433. „One-Pot Palladium-Catalyzed Synthesis of Benzo[*b*]carbazolediones“.